

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Centrum nanotechnologií
Univerzitní studijní programy

**Produkty oxidace alifatických polycyklů pomocí
silikátových katalyzátorů/nanoreaktorů**

**Products of oxidation of aliphatic polycycles with
silicate catalysts/nanoreactors**

Student: Bc. Daniela Spustová

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Datum odevzdání: 5. 6. 2020

Ostrava 2020

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Daniela Spustová**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: **Produkty oxidace alifatických polycyklů pomocí silikátových
katalyzátorů/nanoreaktorů**
**Products of oxidation of aliphatic polycycles with silicate catalysts /
nanoreactors**

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

V návaznosti na bakalářskou práci (SPUSTOVÁ, Daniela: Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace organického sulfidu. Bakalářská práce, 2017) je úkolem provést studii oxidačních reakcí objemných alkenových molekul s peroxidem vodíku na rozdílných typech titanosilikátů. Průběh reakce bude analyzován technikou plynové chromatografie a produkty reakce plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí.

Práce bude provedena ve spolupráci s Přírodovědeckou fakultou Univerzity Karlovy.

Seznam doporučené odborné literatury:

PŘECH, Jan, Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review, CATALYSIS REVIEWS-SCIENCE AND ENGINEERING. 2018, vol. 60, no. 1, s. 71–131. ISSN 0161-4940. Dostupné z doi: 10.1080/01614940.2017.1389111

Xu, Hao, and Peng Wu. Recent Progresses in Titanosilicates. Chinese Journal of Chemistry. 2017, vol. 35, no. 6, s. 836-844. ISSN 1001-604X. Dostupné z doi: 10.1002/cjoc.201600739

ROTH, Wieslaw J., Barbara GIL, Wacław MAKOWSKI, Bartosz MARSZALEK a Pavla ELIÁŠOVÁ. Layer like porous materials with hierarchical structure. Chemical Society Reviews. 2016, vol. 45, no. 12, s. 3400-3438. ISSN 0306-0012. Dostupné z doi: 10.1039/c5cs00508f

MOLINER, Manuel a Avelino CORMA. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly-accessible ordered materials. Microporous and Mesoporous Materials. 2014, vol. 189, no. Special Issue, s. 31-40. ISSN 1387-1811. Dostupné z doi: 10.1016/j.micromeso.2013.08.003

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.**

Konzultant diplomové práce: Ing. Ladislav Svoboda, Ph.D.

Datum zadání: 28.01.2020

Datum odevzdání: 08.05.2020

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě

.....
Podpis studenta

Prohlašuji, že:

- Jsem byla seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 ods. 3).
- Souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci, nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne:

Podpis:

Jméno a příjmení autora práce:

Daniela Spustová

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Metylovice 73, 739 49, Metylovice

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat doc. RNDr. Richardovi Dvorskému, Ph.D., který se mě ochotně ujal a vložil do mě důvěru.

Ráda bych poděkovala za všechny rady mému konzultantovi Ing. Ladislavovi Svobodovi, Ph.D.

Ráda bych poděkovala Mgr. Ivetě Martausové, Ph.D. za nekonečnou trpělivost, vstřícný přístup a cenné rady.

Další díky patří RNDr. Alexandru Martausovi, Ph.D., který mi pomáhal s analýzou odebraných vzorků a byl mi vždy nápomocen.

Dále bych ráda poděkovala Mgr. Ing. Danielu Cvejnovi, Ph.D. za užitečné informace, které jsem využila při tvorbě této diplomové práce a za pomoc s identifikací vznikajících produktů.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala CUCAM centru Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy za poskytnutí katalyzátorů, možnost analýzy vzorků a další rady.

Experimentální výsledky byly získány s využitím velké výzkumné infrastruktury ENREGAT podporované MŠMT, č. projektu LM2018098.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se věnuje oxidaci objemných organických molekul pomocí peroxidu vodíku. Jako výchozí látky byly zvoleny tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, 3a,4,7,7a-tetrahydroinden a tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en. Jako katalyzátory byly použity titanosilikátové materiály na bázi zeolitů a mezoporézních molekulových sít. Pro analýzu odebraných vzorků sledované reakce byla použita plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem a plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno pomocí metody vnitřního standardu.

Vzor citace: SPUSTOVÁ, Daniela. *Produkty oxidace alifatických polycyklů pomocí silikátových katalyzátorů/nanoreaktorů*. Ostrava, 2020, 90 s. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with oxidation of bulky organic molecules with hydrogen peroxide. tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-ene, 3a,4,7,7a-tetrahydroindene and tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4-ene were chosen as initial substrates. Titanium silicate materials were used as catalysts. Gas chromatography with flame ionization detector and gas chromatography with mass spectrometer were used for analysis of samples of tested reaction. Kinetic data were evaluated using internal standard method.

Reference format: SPUSTOVÁ, Daniela. *Products of oxidation of aliphatic polycycles with silicate catalysts/nanoreactors*. Ostrava, 2020, 90 p. Diploma thesis. VŠB – Technical University of Ostrava. Supervisor doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

OBSAH

SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A OZNAČENÍ.....	10
1. ÚVOD A CÍLE.....	13
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	15
2.1. Katalýza.....	15
2.1.1. Historie katalýzy.....	15
2.1.2. Definice katalyzátorů, základní pojmy.....	17
2.1.3. Heterogenní katalýza.....	19
2.1.4. Tvar, velikost a požadavky kladené na heterogenní katalyzátor.....	21
2.1.5. Sledované vlastnosti katalyzátoru.....	22
2.2. Zeolity a molekulová síta.....	24
2.2.1. Zeolity.....	25
2.2.2. Struktura zeolitů.....	25
2.2.3. Tvarová selektivita.....	28
2.2.4. Strukturní modifikace zeolitů.....	29
2.2.5. Hierarchické zeolity.....	30
2.2.6. Vrstevnaté zeolity.....	31
2.2.7. Aplikace zeolitů.....	33
2.3. Zvolené titanosilikátové zeolity a molekulová síta s titanem.....	34
2.3.1. Titanosilikátové zeolity.....	34
2.3.2. TS-1.....	35
2.3.3. Ti-MCM-36.....	36
2.3.4. Ti-nanosponge.....	36
2.3.5. Ti-SBA-15.....	37
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
3.1. Použité chemikálie.....	38
3.2. Použité přístroje.....	39
3.3. Katalyzátory.....	39
3.3.1. Aktivace katalyzátorů.....	40
3.4. Výběr rozpouštědla pro tricyklo[5.2.1.0 ^{2,6}]dek-4-en (NbC5).....	41
3.5. Katalytické testy.....	41
3.5.1. Sledované reakční podmínky.....	43
3.5.2. Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.....	47
3.5.3. Vyhodnocení katalytických testů.....	47
3.6. Identifikace produktů pomocí GC/MS.....	49

4.	DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	51
4.1.	Charakterizace použitých katalyzátorů.....	51
4.2.	Vliv rozpouštědla.....	55
4.3.	Vliv přítomnosti katalyzátoru.....	57
4.4.	Vliv teploty.....	59
4.5.	Vliv přídavku rozdílného množství peroxidu vodíku.....	60
4.6.	Vliv struktury katalyzátoru.....	63
4.7.	Identifikace vzniklých produktů.....	68
5.	ZÁVĚR.....	73
	LITERATURA.....	77
	SEZNAM PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ A JEJICH PODMÍNKY.....	89

SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A OZNAČENÍ

A	Výchozí látka
A _A	Plocha píku výchozí látky
A _{A0}	Plocha píku výchozí látky na počátku reakce
A _{st}	Plocha píku standardu
A _{st0}	Plocha píku standardu na počátku reakce
ACN	Acetonitril
ADOR	Assembly + Dissassembly + Organization + Reassembly, postup syntézy zeolitů
Blank	Experiment bez přítomnosti katalyzátoru
Bottom-up	Přístup přípravy hierarchických zeolitů „odspoda-nahoru“
BSE	Režim zpětně odražených elektronů (= backscattered electrons)
CNT	Uhlíkaté nanotrubičky (= carbon nanotubes)
D4R	Dvojitě čtyřčlenné kruhy (= double-4-rings units), stavební jednotky v zeolitové struktuře
FID	Plamenově ionizační detektor
C5C6	3a,4,7,7a-tetrahydroinden
GC/FID	Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem
GC/MS	Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
IPA	Isopropylalkohol (propan-2-ol)
IPA/MeOH	Směs isopropylalkoholu a methanolu v poměru 1:1
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (= International union of pure and applied chemistry)
IZA	Mezinárodní zeolitová asociace (= International zeolite association)
K	Kalibrační faktor
MeOH	Methanol
MES	Mesitylen (1,3,5-trimethylbenzen)
MTBE	Methyl(<i>terc</i> -butyl) ether
n _A	Látkové množství výchozí látky v průběhu reakce
n _{A0}	Počáteční látkové množství výchozí látky
NbC5	Tricyklo[5.2.1.0 ^{2,6}]dek-4-en
NbC6	Tricyklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-4-en
n _p	Látkové množství vzniklého produktu

n_{st}	Látkové množství standardu
Ti-NS	Nanosponge, zeolitová struktura s mezoporézními kanály a stěnami MFI
P	Výsledný produkt
RT	Retenční čas
$S_{alkohol}$	Selektivita k alkoholu
S_{keton}	Selektivita ke ketonu
S_P	Selektivita k produktu
$S_{peroxid}$	Selektivita k peroxidu
S/C	Hmotnostní poměr substrát/katalyzátor
SDA	Strukturu řídící činidlo (= structure directing agent)
SE	Režim sekundárních elektronů (= secondary electrons)
SEM	Řádkovací elektronová mikroskopie
S/H ₂ O ₂	Molární poměr substrát/peroxid vodíku
Si/Ti	Molární poměr křemíku a titanu
STP	Standardní tlakové podmínky
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilikát
Ti-MCM-36	Mezoporézní titanosilikát se strukturou MWW
Ti-SBA-15	Mezoporézní molekulové síto s titanem
Top-down	Přístup přípravy hierarchických zeolitů „shora-dolů“
TS-1	Klasický titanosilikát-1 (Ti- MFI)
TS-1/Lam	Lamelární forma zeolitu TS-1
TS-1/Mezo	Mezoporézní forma zeolitu TS-1
TS-1/PiliSi	Křemíkem pilířovaný zeolit TS-1
TS-1/PiliTi	Titanem a křemíkem pilířovaný zeolit TS-1
UV/VIS spektroskopie	Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti
VL	Výchozí látka
V_{mikro}	Objem mikropórů
V_{tot}	Celkový objem pórů
X_A	Konverze výchozí látky
XRD	Rentgenová difrakční analýza
Y_P	Výtěžek produktu
ν_A	Stechiometrický koeficient výchozí látky

vp	Stechiometrický koeficient produktu
8MR	Osmičlenný kruh (= eight-member ring)
10MR	Desetičlenný kruh (= ten-member ring)
12MR	Dvanáčičlenný kruh (= twelve-member ring)
14MR	Čtrnáčičlenný kruh (= fourteen-member ring)

1. ÚVOD A CÍLE

Heterogenní katalyzátory mají důležitou roli v průmyslových aplikacích, protože umožňují provedení chemické reakce za technologicky a finančně přijatelných podmínek. Jedny z nejčastěji používaných průmyslových katalyzátorů jsou zeolity [1].

Zeolity jsou mikroporézní krystalické (alumo)silikáty patřící do skupiny molekulových sít. Do jejich struktury lze pomocí izomorfní substituce začlenit i jiné prvky, jako je Ti, B, Ge nebo Sn, díky čemuž se rozšiřují jejich aplikační možnosti především v oblasti katalýzy [2].

Tato diplomová práce navazuje na bakalářskou práci na téma *Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace organického sulfidu*. V bakalářské práci byl zvolen fenyl(methyl)sulfid jako výchozí látka, tedy relativně malá molekula schopná difundovat do pórů klasického titanosilikátu-1 (TS-1), kdy velikost pórů TS-1 je přibližně 5,6 Å. TS-1 je výborným katalyzátorem v oxidaci malých molekul [3]. V případě reakcí s objemnějšími molekulami je tento katalyzátor nevhodný. Pak se projevuje jeho charakteristická vlastnost molekulového síta, tedy zábrana objemným molekulám proniknout dovnitř pórů, kde se nachází katalyticky aktivní centra titanu.

Tato práce se zaměřuje na sledování reakcí objemných molekul (tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu, 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu a tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu, aby poukázala na aplikační možnosti strukturních modifikací titanosilikátu-1 (lamelární forma TS-1, titanem a křemíkem pilířovaná forma TS-1, křemíkem pilířovaná forma TS-1, mezoporézní forma TS-1) a dalších zeolitům podobných katalyzátorů s titanem (Ti-MCM-36, Ti-SBA-15, Ti-nanosponge), jejichž katalytická centra jsou snáze dostupná z důvodu přítomnosti mezopórů ve struktuře.

Jako oxidační činidlo je použit 30% peroxid vodíku, který je velice vhodný z ekologického i ekonomického hlediska. Jeho hlavní výhodou je, že jako jediný vedlejší produkt reakce vzniká voda.

Cílem této práce je sledování vlivu rozdílných parametrů na výsledek studované reakce objemných molekul alkenů s peroxidem vodíku v přítomnosti rozdílných forem titanosilikátových katalyzátorů. Pozornost byla zaměřena na vliv použitých rozpouštědel,

teploty reakční směsi, přítomnosti katalyzátoru, a především na vliv samotné struktury testovaných katalyzátorů na průběh sledovaných reakcí.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Katalýza

V současné době, kdy jsou kladeny stále vyšší nároky na produkci chemikálií, léčiv, paliv, energie, hnojiv a dalších výrobků, mají katalyzátory nezastupitelnou roli z ekonomického i technologického hlediska. Přibližně 90 % produktů chemického průmyslu při svém vzniku prochází katalytickým procesem [1].

Katalýza a katalyzátory se uplatňují v celé řadě oblastí jako např. v petrochemickém průmyslu, farmaceutickém průmyslu, chemickém průmyslu, v potravinářství nebo v procesech spojených s tzv. zelenou chemií (čištění automobilových zplodin, dekontaminace vod, odstranění těkavých organických látek atd.) [4].

Konkrétně můžeme mluvit o syntéze kyseliny sírové, která jako katalyzátor využívá V_2O_5 [5], syntéze amoniaku, kde se využívá katalyzátor na bázi železa [6] nebo kyseliny dusičné, kdy se uplatňuje Pt/Rh katalyzátor [7]. V oblasti fluidního katalytického krakování ropy se jako katalyzátory uplatňují zeolity – každý rok se vyrobí přibližně 840 000 tun katalyzátorů pro tento účel. Pro fluidní katalytické krakování se zeolity využívají od 60. let 20. století a jejich zavedení mnohonásobně zvýšilo efektivitu krakovacího procesu. Nejčastěji používaným katalyzátorem v této oblasti je ZSM-5, což je katalyzátor se strukturou **MFI** [8].

2.1.1. Historie katalýzy

Popsat historický vývoj katalýzy je nesnadné, protože k tomuto tématu lze přistupovat z různých pohledů. Tato kapitola představuje pouze stručný náhled do historie katalýzy a představuje některé zajímavé objevy, které měly vliv na její rozvoj.

Počátky katalytických procesů sahají až do starověku. Katalýza byla a stále je přirozeně využívána při výrobě alkoholu fermentací, zpracování mléčných výrobků nebo při zpracování kůží [9,10].

První zmínka o průmyslovém použití anorganického katalyzátoru je z roku 1552, kdy byla kyselina sírová použita jako katalyzátor při přeměně alkoholu na ether [11]. Další zajímavý objev je z roku 1781, kdy bylo objeveno, že po smíchání bramborového škrobu, destilované vody a vinného krému vznikne produkt, který má sladkou chuť, jelikož došlo

k přeměně škrobu na cukr. Po přidání kyseliny octové byla sladká chuť ještě výraznější, jelikož kyselina octová funguje jako katalyzátor [12,13]. Podobný experiment byl uskutečněn roku 1811, kdy se zjistilo, že hydrolýza škrobu probíhá rychleji při zahřátí reakční směsi a přidání pár kapek kyseliny sírové (katalyzátor), čímž byla připravena glukóza [14,15]. Roku 1817 se zjistilo, že i mírně zahřátý platinový drát způsobí spalování methanu vzduchem. Jde o první jasný důkaz, že chemická reakce mezi dvěma plynnými reaktanty může nastat na povrchu kovu, aniž by došlo k jeho přeměně [16]. Platina a její katalytické účinky byly studovány velmi podrobně a roku 1824 se povedlo objasnit způsob, jakým dochází k deaktivaci katalyzátoru na bázi platiny [12,17].

Roku 1835 Jöns Jacob Berzelius poprvé použil termín katalýza a definoval katalyzátor. Jedná se o první snahu o pochopení a vysvětlení katalytického procesu vůbec. Slovo katalýza pochází z řeckého *kata* (= shora dolů) a *lytēs* (= rozklad). Podle Berzelia je katalyzátor látka schopná uskutečnit chemickou reakci, aniž by se sama spotřebovala [9,12,14]. Pojmy katalýza a katalyzátor získaly konečnou definici až na konci 19. století, díky Wilhelmu Ostwaldovi, který za svou práci v oblasti katalýzy roku 1909 obdržel Nobelovu cenu [12].

Největší vliv na rozvoj průmyslového využití katalýzy mělo zavedení výroby amoniaku syntézou z dusíku a vodíku. Tato reakce bez přítomnosti katalyzátoru probíhá pomalu. Proces byl objeven na počátku 20. století (období před první světovou válkou) v Německu a motivací pro jeho vznik byla snaha získat dostatek amoniaku pro výrobu výbušnin [18].

Katalytické krakování ropy bylo zavedeno roku 1938 [19] a uplatnilo se především během 2. světové války, kdy byl nedostatek benzínu. Po skončení války se pozornost zaměřila především na automobilový průmysl, na zpracování ropy a na vývoj nových typů plastů. V roce 1950 se konala první konference o heterogenní katalýze [20] a r. 1962 byl publikován první odborný časopis zaměřující se na katalýzu. Jednalo se o *Journal of Catalysis* [9,21]. V roce 1965 byl představen koncept homogenní katalýzy [22], která záhy získala klíčovou roli ve výrobě chemikálií a léků. Od roku 1970 až do současnosti můžeme mluvit o tzv. environmentální katalýze, která má za úkol zmírnit dopad našeho životního stylu na životní prostředí. Z celé řady uveďme katalyzátory v autech, které likvidují škodlivé výfukové plyny [23], katalyzátory odstraňující nečistoty z vody [24], nebo

katalyzátory, které umožňují provedení chemických reakcí bez přítomnosti silných kyselin nebo toxických rozpouštědel [9].

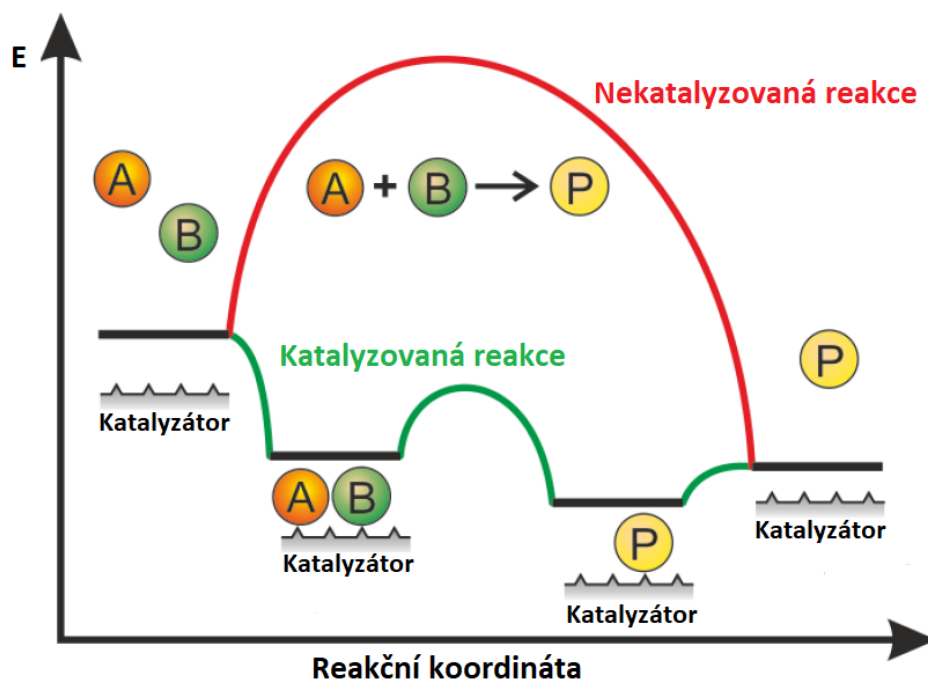
2.1.2. Definice katalyzátorů, základní pojmy

Probíhá-li reakce v přítomnosti katalyzátoru, jedná se o katalyzovanou reakci. Katalyzátor je látka, která vstupuje do chemické reakce, ovlivňuje její rychlost, ale neovlivňuje její rovnováhu a sama se nespotřebovává [25].

Aby jakákoliv reakce mohla probíhat, musí být překonána tzv. aktivační energie. Jedná se o energii, která je potřebná pro zahájení chemické reakce. Katalyzátor umožňuje alternativní průběh reakce, který je sice složitější, ale energeticky výhodnější. Použití katalyzátoru vede ke snížení aktivační energie, tím se zvyšuje i rychlost reakce. Katalyzátor neovlivňuje rovnovážnou konstantu reakce, nemění termodynamiku, ale pouze kinetiku reakce [24].

Katalyzátor umožňuje provádět chemickou reakci také za příznivějšího tlaku a teploty, protože reakce probíhá jiným, energeticky výhodnějším mechanismem, než je tomu u reakce bez katalyzátoru, viz obrázek 1 [26].

Katalytickou reakci lze zjednodušeně popsat pomocí následujících kroků. Reakce začíná navázáním reaktantů A a B na katalyzátor (obrázek 1, zelený průběh). Jedná se o exotermickou reakci, dochází ke snížení volné energie. Následně dochází k samotné reakci mezi reaktanty A a B, které jsou „aktivovány“ na katalyzátoru. Tento krok je charakterizován aktivační energií výrazně nižší, než je tomu u nekatalyzované reakce (obrázek 1, červený průběh). Posledním krokem je oddělení vzniklého produktu P od katalyzátoru a jedná se o endotermický krok [26].



Obrázek 1: Reakční koordináta katalyzované reakce (zeleně) a nekatalyzované reakce (červeně) [1]

Katalyzátory, které urychlují chemickou reakci, se označují jako pozitivní katalyzátory. Inhibitory nebo tzv. negativní katalyzátory jsou ty, které reakce zpomalují v důsledku nárůstu aktivační energie chemické reakce. Inhibice je charakteristická zejména pro biokatalytické procesy, ale uplatňuje se rovněž v homogenní i heterogenní katalýze. Velký význam má zejména v potravinářském průmyslu, kde se využívají inhibitory zabraňující hydrolýze tuků nebo fermentaci. Aktivitu katalyzátoru lze zvýšit pomocí promotoru. Často se však setkáváme i s tzv. katalytickými jedy, tedy látkami způsobujícími deaktivaci katalyzátoru [27-29].

Obecně lze katalytické reakce rozdělit do tří podskupin na: homogenní, heterogenní a biologickou katalýzu [8]. Dále pak můžeme mluvit o fotokatalýze, průmyslové nebo environmentální katalýze.

V případě homogenní katalýzy se katalyzátor vyskytuje ve stejné fázi jako reaktanty. Nejčastěji se jedná o reakce probíhající v kapalně fázi. Výhodou homogenní katalýzy je, že každá molekula katalyzátoru představuje katalyticky aktivní centrum. Na druhou stranu, jelikož je katalyzátor ve stejné fázi jako reagující látky, je složité jej oddělit od reakční směsi [30].

Pokud se katalyzátor vyskytuje v jiné fázi, než je zbytek reakční směsi, pak se jedná o heterogenní katalýzu. Zpravidla se jedná o pevný katalyzátor v kapalně nebo plynné fázi. Hlavní výhodou využití heterogenního katalyzátoru je jeho snadná separace od reakční směsi [30].

Enzymy jsou složité organické molekuly, které velmi specificky katalyzují biochemické reakce. Často jsou označovány také jako biokatalyzátory (přírodní, rostlinné a živočišné). Biologická katalýza se neuplatňuje výhradně v biologických a biochemických procesech; biokatalytické procesy se hojně využívají i v chemickém průmyslu, v současné době více jak 130 procesů (v průmyslovém měřítku) využívá biotransformaci [31].

Průmyslová katalýza se uplatňuje v průmyslových aplikacích. Jedná se o velice obsáhlou oblast, která v sobě zahrnuje petrochemický, chemický nebo farmaceutický průmysl, rafinaci ropy nebo syntézu organických sloučenin, ale zároveň se zaměřuje na oblasti jako je konstrukční řešení reaktorů, technologie výroby katalyzátorů nebo jejich skladování [32]. Fotokatalytické jsou ty reakce, u nichž dochází k urychlení reakce vlivem záření. Jedná se o zelenou technologii, která nalézá řadu uplatnění jako je čištění vody, samočištění nebo čištění vzduchu [33]. Na environmentální katalýzu můžeme pohlížet z různých úhlů pohledu. Můžeme ji chápat jako oblast, která se věnuje likvidaci a čištění odpadů, regulaci skleníkových plynů nebo snižování dopadu dopravy na životní prostředí. Druhý úhel pohledu je, že v důsledku použití katalyzátoru se snižuje energetická náročnost reakce a často není potřeba použití toxických oxidačních činidel, čímž se reakce stává ekologicky přijatelnější [34].

2.1.3. Heterogenní katalýza

Katalyzátor se vyskytuje v jiné fázi než zbytek reakční směsi, obvykle se jedná o pevnou látku. V katalyzované reakci se uplatňují tzv. aktivní centra umístěná na povrchu pevné látky, katalyzátoru. Velký specifický povrch pevného katalyzátoru umožní přístup k velkému počtu katalyticky aktivních center [35].

S použitím pevného katalyzátoru je spojena řada výhod [1,36,37]:

- Snadná separace od reakční směsi
- Vysoká tepelná stabilita
- Možnost opětovného použití katalyzátoru

- Široké možnosti použití

Oproti homogenní katalýze je ale třeba počítat s nižší specifičností související s těžko definovatelnou strukturou katalyzátoru. Navíc je proces ovlivněn kroky, které u homogenní katalýzy nehrají roli (viz níže).

Heterogenně katalyzovaná reakce je děj sestávající z několika po sobě jdoucích kroků [35,38]:

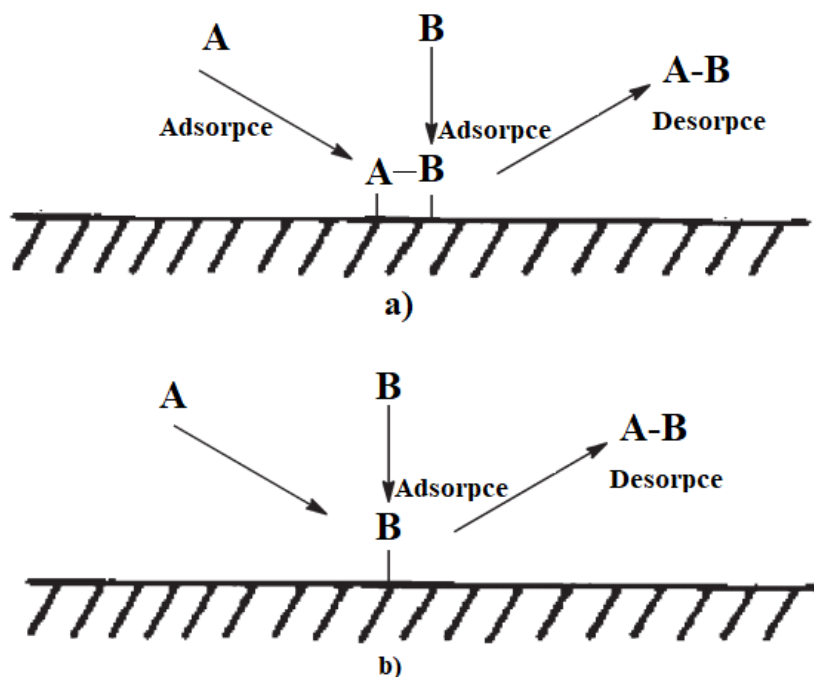
- Difuze reaktantů k povrchu katalyzátoru
- Adsorpce reaktantů na povrch katalyzátoru
- Vlastní chemická reakce
- Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru
- Transport produktů od povrchu katalyzátoru do celého objemu reakční směsi

Prvním a posledním krokem je transport reaktantů a produktů probíhající pomocí difuze. Difuze do značné míry určuje rychlost a průběh chemické reakce. Probíhá-li příliš pomalu, lze ji urychlit pomocí míchání. Povrchová difuze probíhá směrem k vnějšímu povrchu katalyzátoru, tj. reaktanty v reakční směsi se přiblíží k povrchu katalyzátoru. Následuje tzv. vnitřní difuze, kdy dochází k pohybu reaktantů porézní strukturou směrem k aktivním centrům uvnitř katalyzátoru [39,40].

Po přiblížení reaktantů k povrchu katalyzátoru nebo ke katalytickým centrům uvnitř struktury katalyzátoru následuje adsorpce reaktantů na povrch katalyzátoru. V heterogenní katalýze se uplatňuje chemisorpce. Je pro ni charakteristická změna entalpie větší než $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, v limitních případech může být větší, až $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [41]. V případě chemisorpce vznikají pouze monovrstvy, neboť adsorbovaný atom nebo molekula vytvářejí chemickou vazbu s povrchem katalyzátoru, respektive s aktivním centrem na povrchu katalyzátoru – dojde-li k obsazení místa na povrchu molekulou nebo atomem, není toto místo dostupné pro další reaktant [41,42].

Následujícím krokem je vlastní chemická reakce probíhající na aktivním místě na povrchu katalyzátoru. Rozlišujeme dva limitní způsoby, jakými může reakce mezi aktivním centrem a reaktanty probíhat (viz obrázek 2). První možností je Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus. V tomto případě obě molekuly (A a B) adsorbují na povrch

katalyzátoru za vzniku komplexu A–B, odkud následně desorbují [5,43]. Druhým je Eley-Ridealův mechanismus, kdy reaktant B vytváří vazbu s katalytickým centrem na povrchu katalyzátoru a následně reaguje s reaktantem A za vzniku komplexu A–B. Produkt pak desorbuje z povrchu pryč [42].



Obrázek 2: Schematické znázornění a) Langmuir-Hinshelwoodova mechanismu, b) Eley-Ridealova mechanismu [44]

Posledním krokem je desorpce produktů z povrchu katalyzátoru a jejich transport od povrchu katalyzátoru pomocí difuze, tím se uvolňuje místo pro další reaktanty [45].

2.1.4. Tvar, velikost a požadavky kladené na heterogenní katalyzátor

Aby byl katalyzátor vhodný pro komerční využití, musí nebo by měl splňovat následující kritéria. První podmínkou je, aby reakce probíhala za ekonomicky přijatelných podmínek, tzn. aby katalyzátor vykazoval dostatečnou aktivitu při co nejnižší teplotě a tlaku. Dalším požadavkem je velký specifický povrch, tím se zajistí dostatečné množství dostupných katalytických center, na kterých může reakce probíhat. Tato centra by měla být dobře dostupná jak pro reaktanty, tak pro produkty reakce. Důležitá je rovněž maximální životnost katalyzátoru – jeho separace a regenerace by měly být nenáročné. Neměl by být toxický ani škodlivý pro životní prostředí. Významnou roli hraje i mechanická a chemická

stabilita katalyzátoru. Je však třeba si uvědomit, že ideální katalyzátor neexistuje, na základě těchto kritérií je snahou nalézt katalyzátor s optimálními vlastnostmi [37,1].

Heterogenní katalyzátor se může vyskytovat v rozdílných podobách. Může se jednat o katalyticky aktivní částice o velikosti 1-10 nm, prášky nebo o aktivní částice na povrchu nosiče, dále pak o průmyslové katalyzátory vytvarované do koulí, pelet, tablet nebo kroužků (obrázek 3), jejichž velikost je v řádu milimetrů až decimetrů. Zvolený tvar katalyzátoru se odvíjí od aktivního povrchu na jednotku objemu, náročnosti výroby, výrobní ceny, tvrdosti materiálu, transportních vlastností atd. [46,47].



Obrázek 3: Rozdílné tvary průmyslově užívaných katalyzátorů [46]

2.1.5. Sledované vlastnosti katalyzátoru

Pro popis a porovnání vlastností katalyzátorů (např. katalytická aktivita nebo životnost) se zavádějí veličiny jako je selektivita katalyzátoru vzhledem k produktům, konverze výchozí látky nebo výtěžek produktů. Dále patří mezi sledované parametry i deaktivace katalyzátoru, jeho tepelná a mechanická stabilita, náročnost separace nebo jeho recyklovatelnost. V komerční sféře je pozornost zaměřena i na cenu samotného katalyzátoru [48].

Konverze výchozí látky A (X_A) vyjadřuje množství výchozí látky, které v průběhu reakce zreagovalo. Je možno ji ovlivnit pomocí tlaku, teploty nebo typu reaktoru [1]. Konverze se vypočítá podle vzorce 1:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1)$$

kde X_A je konverze výchozí látky, n_{A0} je počáteční látkové množství výchozí látky a n_A je látkové množství výchozí látky v průběhu reakce.

Selektivita k produktu P (S_P) se užívá v případech, kdy vzniká více než jeden produkt. Jedná se o schopnost katalyzátoru usměrnit reakci v daném směru. Vysoká selektivita se projeví potlačením nežádoucích konkurenčních a následných reakcí [1]. Vypočte se podle vztahu 2:

$$S_P = \frac{\frac{n_P}{|v_P|}}{\frac{n_{A0} - n_A}{|v_A|}} = \frac{n_P}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \quad (2)$$

kde S_P je selektivita k produktu, n_P je látkové množství vzniklého produktu, v_A a v_P jsou stechiometrické koeficienty výchozí látky a produktu, n_{A0} je počáteční látkové množství výchozí látky a n_A je látkové množství výchozí látky v průběhu reakce

Výtěžek produktu P (Y_P) udává množství produktu vzniklého z výchozí látky A, přičemž jsou zohledněny koeficienty chemické reakce [1]. Lze jej stanovit podle vzorce 3:

$$Y_P = \frac{\frac{n_P}{|v_P|}}{\frac{n_{A0}}{|v_A|}} = \frac{n_P}{n_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \quad (3)$$

kde Y_P je výtěžek produktu, n_P je látkové množství vzniklého produktu, n_{A0} je počáteční látkové množství výchozí látky a v_A a v_P jsou stechiometrické koeficienty výchozí látky a produktu.

Přestože není katalyzátor v průběhu reakce spotřebováván, může dojít k jeho deaktivaci nebo znehodnocení jiným procesem. Deaktivace katalyzátoru nebo ztráta jeho katalytické aktivity je problém, jehož studiu je věnována velká pozornost zejména v průmyslových aplikacích. Životnost katalyzátoru se může značně lišit s ohledem na typ katalyzátoru nebo jeho aplikaci. Například u katalyzátorů pro krakování ropy se životnost pohybuje v řádu sekund, zatímco katalyzátory na bázi železa používané při syntéze amoniaku mají životnost až 10 let [49]. K deaktivaci katalyzátoru může dojít řadou mechanismů, a to jak chemické, tak fyzikální povahy. Mezi procesy, které mohou způsobit

deaktivaci katalyzátoru, patří například otrava katalyzátoru, znečištění nebo tepelná degradace. Otrava katalyzátoru představuje ztrátu aktivity vlivem silné adsorpce nečistot nebo jiných látek přítomných v reakční směsi na aktivní centra katalyzátoru [49-51]. Jako znečištění označujeme všechny jevy, při nichž dojde k pokrytí povrchu nějakou látkou, což způsobuje ztrátu aktivity v důsledku blokování aktivních míst nebo pórů [49,50]. Tepelná degradace je fyzikální proces způsobující deaktivaci katalyzátoru vlivem slinování, odpařování, nebo chemické přeměny katalytické formy katalyzátoru na katalyticky neaktivní formu. Slinování je tepelně aktivovaný ($T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) fyzikální proces, při kterém dochází ke ztrátě aktivního povrchu katalyzátoru vlivem jeho strukturní přeměny [49-51]. Ke ztrátě katalytické aktivity může dojít také vlivem otěru nebo abraze. Abraze může být způsobena rychlým průtokem kapaliny kolem katalyzátoru, v důsledku toho dochází k poškození částic katalyzátoru a snížení jeho aktivity [49].

2.2. Zeolity a molekulová síta

Zeolity jsou látky patřící do skupiny molekulových sít. Molekulová síta jsou porézní krystalické nebo amorfni materiály s rozmanitým chemickým složením. Oproti tomu zeolity jsou skupina mikroporézních krystalických aluminosilikátů a silikátů, s křemíkem a hliníkem tetraedricky spojených pomocí kyslíkových můstků. Zatímco v zeolitech se atomy hliníku a křemíku nachází v tetraedrických pozicích, u molekulových sít se mřížové atomy mohou nacházet v jiných než tetraedrických pozicích. V neposlední řadě vykazují zeolity záporný náboj hlinitokřemičitanové mřížky, na rozdíl od molekulových sít, jejichž náboj je různý [52]. Rozdíl mezi zeolity a molekulovými sítí je shrnut v tabulce 1.

Tabulka 1: Základní rozdíly mezi zeolity a molekulovými sítí [52]

Molekulová síta	Zeolity
Porézní struktura	Mikroporézní krystalická struktura
Rozmanité chemické složení	Hlinitokřemičitanová mřížka
Různá koordinace mřížkových prvků	Tetraedrická koordinace Al a Si
Různý náboj mřížky	Záporný náboj mřížky

2.2.1. Zeolity

Slovo zeolit pochází z řeckých slov *zein* (= vařit) a *lithos* (= kámen), což volně přeloženo znamená „vroucí kameny“. Název poprvé použil Alex Frederik Cronstend v 18. století, který pozoroval, že při rychlém ohřevu kameny začínají poskakovat, jako by vařily. Kameny poskakují, jelikož voda obsažená uvnitř jejich pórů uniká vlivem ohřevu [53].

V současnosti je známo přibližně 67 struktur přírodních zeolitů jako je například faujasit nebo mordenit (viz obrázek 4). V přírodních zeolitech jsou často přítomny příměsi a nečistoty, jejichž odstranění může být nákladné. Jejich použití je omezeno na oblasti, kde nejsou kladeny vysoké požadavky na čistotu, např. adsorpce iontů, stavební materiály. Tam, kde je čistota látek klíčová (např. syntéza chemikálií), se uplatní především syntetické zeolity [54,55]. První laboratorní příprava, syntéza zeolitu, byla publikována roku 1948, jednalo se o mordenit, který byl připraven za velmi vysokých teplot a tlaků. Na počátku 50. let pak byly syntetizovány komerčně velice významné zeolity A, X a Y, které našly uplatnění především při krakování [52,56].



Obrázek 4: Faujasit (vlevo), mordenit (vpravo) [57]

V současné době IZA (International Zeolite Association) registruje 248 zeolitových struktur, přičemž každá z nich je vybavena třípísmenným kódem sestávajícím z písmen řecké abecedy (např. **MFI**, **UTL**, **FAU**) [58].

2.2.2. Struktura zeolitů

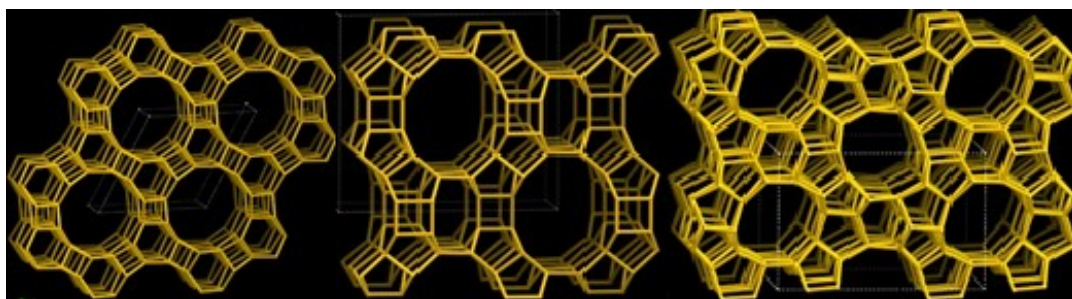
Zeolity jsou porézní anorganické krystalické alumosilikáty nebo též hlinitokřemičitany přírodního nebo syntetického původu mající vysoce uspořádanou strukturu. Jsou tvořeny $[\text{SiO}_4]$ a $[\text{AlO}_4]^-$ tetraedry, které jsou mezi sebou propojeny pomocí atomů kyslíku, čímž vzniká trojrozměrná síť, přes kterou procházejí dlouhé kanály, póry [46,59,60].

Uvnitř pórů se nachází molekuly vody a ionty – ty mají za úkol kompenzovat negativní náboj mřížky, který vzniká vlivem přítomnosti $[AlO_4]^-$ tetraedrů. Koncentrace hliníku v zeolitu se většinou udává jako molární poměr Si/Al, kdy může nabývat hodnot od 1 až do nekonečna [52,59]. Minimální hodnota je 1, ve struktuře může být maximálně 50 % hliníku, což je dáno Löwensteinovým pravidlem, tj. dva tetraedry s hliníkem jako centrálním atomem nemohou existovat vedle sebe (to znamená, že spojení Al-O-Al není možné) [61].

Obecně lze zeolity vyjádřit vzorcem $M^I M^{II}_{0,5}[(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot (H_2O)_z]$, kde M^I a M^{II} jsou přednostně alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Indexy x a y označují oxidy a index z označuje množství hydrátované vody [46].

Do zeolitové mřížky je možno pomocí izomorfní substituce centrálních atomů začlenit i další prvky jako jsou například B, Ge, Ti, Zr, Ga, díky čemuž zeolity získávají nové vlastnosti, a rozšiřují jejich aplikační možnosti [62,63].

Póry uvnitř zeolitové struktury mohou procházet napříč strukturou v jednom směru a neprotínat se, pak jde o 1D-kanálový systém (např. **AFI** struktura). Ať už se kanály protínají nebo nikoliv ve dvou směrech, mluvíme o 2D-kanálovém systému (např. **MOR** struktura) nebo jde o 3D-kanálový systém vyskytující se ve všech třech směrech (např. **MFI** struktura). Pro katalytické a adsorpční účely mohou být výhodnější 2D a 3D kanálové struktury, jelikož mohou propojením porézního systému vznikat kavity a dutiny přesahující rozměry pórů a usnadnit tak transportní a především chemické děje v nich [64-66]. **AFI**, **MOR** a **MFI** struktury jsou zobrazeny z čelního pohledu na obrázku 5.



Obrázek 5: Rozmanitost kanálového (porézního) systému v rozměrech a prostoru, **AFI** struktura s neprotínajícími se kanály (vlevo), **MOR** struktura se dvěma kanálovými systémy rozdílných rozměrů (uprostřed) a **MFI** struktura s 3D-kanálovým systémem (vpravo) [58]

Podle IUPAC (= Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) jsou mikropóry definovány velikostí do 2 nm, mezopóry se pohybují v rozmezí 2-50 nm a makropóry mají velikost větší než 50 nm. Velikost pórů zeolitů se pohybuje v rozmezí od 0,30 do 1,25 nm a díky tomu patří do skupiny mikroporézních materiálů [64]. Na základě velikosti pórů a adsorpčních vlastností můžeme zeolity rozdělit na zeolity s malými, středními, velkými a extra velkými póry [65-67].

- Pro skupinu zeolitů s malými póry je charakteristická velikost pórů od 0,30 do 0,45 nm. Jejich póry jsou tvořeny z osmi atomů (Si^{4+} a Al^{3+}), které jsou mezi sebou spojeny pomocí atomu kyslíku. Toto uspořádání označujeme jako 8MR (eight-member ring pores).
- Velikost pórů u zeolitů se středně velkými póry se pohybuje v rozmezí 0,45 – 0,60 nm a póry mají 10-ti členná vstupní okna (10MR).
- Zeolity s velkými póry mají póry tvořeny z 12-ti členných vstupních oken (12MR) a jejich velikost je 0,60 – 0,80 nm.
- Poslední skupinou jsou zeolity s extra velkými póry (0,80-1 nm), jejichž póry jsou tvořeny 14-ti člennými kruhy (14MR).

Velikost pórů má značný vliv na aplikační možnosti zeolitů. Do zeolitů s malými póry jsou schopny difundovat pouze molekuly malých rozměrů, jako jsou například methanol nebo NO_x . Pro objemné molekuly budou v tomto případě póry zcela nepřístupné. To je důvod, proč je syntéza zeolitů s velkými a extra velkými póry v současné době věnována značná pozornost [65-67]. Pro představu jsou kinetické průměry některých molekul uvedeny v tabulce 2.

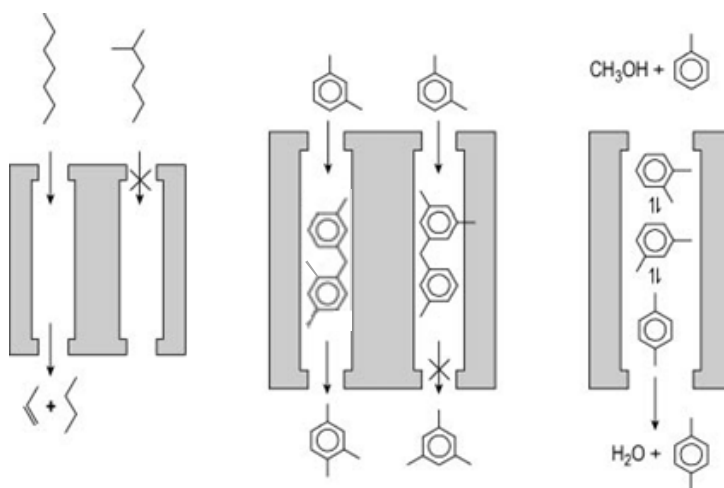
Tabulka 2: Kinetické průměry zvolených molekul [65]

Molekula	Kinetický průměr [nm]	Molekula	Kinetický průměr [nm]
He	0,26	Sulfan	0,36
Methanol	0,34	Methan	0,38
Ar	0,34	1-hexen	0,43
Oxid siřičitý	0,36	Benzen	0,59

2.2.3. Tvarová selektivita

Velikost kanálů zeolitů je srovnatelná s kinetickým průměrem jednoduchých organických molekul. Vhodnou volbou strukturního typu zeolitu lze zabránit reakci některých reaktantů nebo zabránit vzniku nežádoucích objemných produktů. Tato charakteristická vlastnost je označována jako tvarová selektivita [52]. Rozlišujeme tři základní typy tvarové selektivity: selektivitu produktů, selektivitu reaktantů a selektivitu přechodných stavů [38]. Všechny případy jsou schematicky znázorněny na obrázku 6.

- Selektivita reaktantů je vysvětlena příkladem krakování heptanu a 2-methylhexanu, kdy rozvětvený 2-methylhexan rozměrově neodpovídá velikosti pórů – není schopen proniknout dovnitř pórů a reakce neprobíhá [38].
- Selektivita přechodných stavů je ukázána na transalkylaci m-xyleny, jehož 1,3,5-trisubstituovaný meziprodukt je prostorově a velikostí nevyhovující oproti 1,3,4-trisubstituovanému meziproduktu. Proto bude v porézním systému vznikat pouze prostorově výhodný 1,3,4-trimethylbenzen [38].
- Tvarovou selektivitu produktů lze popsat na alkylaci toluenu pomocí methanolu. Jako jediný produkt vzniká para-xylén, protože jako jediný ze vzniklých produktů je schopen difundovat z pórů ven. Ortho- a meta-xylén zůstávají zachyceny uvnitř pórů, kde se akumulují nebo se přeměňují na para-xylén [38].

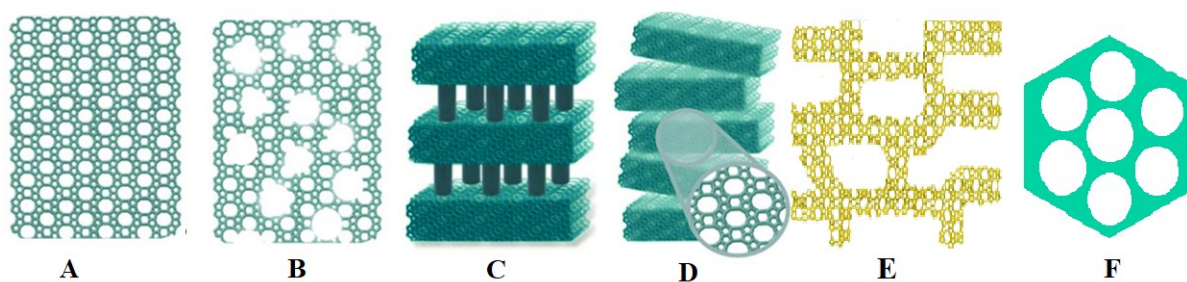


Obrázek 6: Tvarová selektivita reaktantů (vlevo), přechodných stavů, meziproduktů (uprostřed) a produktů (vpravo) [38]

2.2.4. *Strukturní modifikace zeolitů*

Aktivní centra uvnitř zeolitové struktury mohou být špatně dostupná pro objemné molekuly, proto je značné úsilí věnováno syntéze nových typů zeolitových materiálů, které by tyto limity vyřešily [68]. Dalším typem jsou hierarchické zeolity. V jejich struktuře jsou přítomny vedle mikropórů charakteristických pro daný zeolit, ještě další stupně porozity (v mezo- a/nebo makroměřítku). Obvykle se jedná o mezopóry o velikosti 2 až 43 nm. Další stupeň porozity způsobuje snadnější dostupnost katalytických center uvnitř krystalu a rychlejší transport látek. Díky tomu často vykazují vyšší katalytickou aktivitu než běžné zeolity [68,69]. Vrstevnaté zeolity, nebo také lamelární zeolity, mají jeden z rozměrů zmenšen až na velikost jednotkové buňky. Kombinují v sobě výhody krystalických zeolitů a mezoporézních molekulových sít. Jejich aktivní centra jsou snadno přístupná, jelikož se nachází na vnějším povrchu jednotlivých vrstev, na druhou stranu často ztrácí tvarovou selektivitu [68]. Vrstevnaté zeolity slouží jako prekurzory pro přípravu pilířovaných zeolitů, což jsou materiály, u nichž je mezivrstevní prostor vyplněn pilíři, které zabráňují zborcení vrstev [68,69]. Zeolity typu nanosponge jsou mezoporézní materiály s úzkou distribucí velikosti mezopórů, jejichž stěny jsou tvořeny danou zeolitovou strukturou (např. **MFI**). Díky přítomnosti mezopórů jsou katalytická centra snadno dostupná. Za zmínku stojí rovněž jejich dobrá tepelná a mechanická stabilita [70,71]. Jako mezoporézní molekulová síta jsou označovány amorfni „zeolity“ mající uspořádaný systém pórů, jejichž velikost je větší než 2 nm [68].

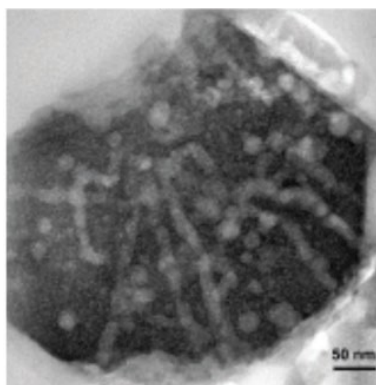
Zástupci jednotlivých skupin jsou zachyceni na obrázku 7. Podrobněji budou vlastnosti a příprava zvolených struktur popsány v samostatných kapitolách.



Obrázek 7: Strukturní modifikace zeolitů, běžná struktura (A), hierarchická struktura (B), pilířovaná struktura (C), lamelární struktura (D), nanosponge (E) a mezoporézní struktura (F) [68]

2.2.5. Hierarchické zeolity

Hierarchické zeolity obsahují ve své struktuře dva typy pórů. Jsou to mikropóry charakteristické pro danou zeolitovou strukturu a dále především mezopóry s velikostí 2-50 nm. Díky přítomnosti mezopórů se katalytická centra stávají snáze dostupná [68,69]. Na obrázku 8 je snímek z transmisního elektronového mikroskopu (TEM), na kterém je patrná přítomnost mezopórů (světlejší kanálový systém).



Obrázek 8: TEM snímek hierarchického zeolitu se strukturou USY [72]

Díky mezopórum vykazují hierarchické zeolity lepší dostupnost katalytických center, rychlejší transport molekul a často jsou více odolné proti deaktivaci usazeninami uhlíku a uhlíkatých sloučenin. Proto často vykazují vyšší katalytickou aktivitu ve srovnání s běžnými katalyzátory, zejména v oblastech, kde velkou roli hrají difuzní a sterická omezení [69]. Hierarchické zeolity v současné době našly uplatnění u těchto reakcí: dehydratace [73], alkylace [74], přeměna methanolu na uhlovodíky [75], aromatizace [76] nebo katalytické krakování [77].

Hierarchické zeolity lze připravit pomocí tzv. bottom-up a top-down metod. V přístupu bottom-up (odspoda-nahoru) se další stupeň porozity do struktury zavádí během tvorby samotného zeolitu, tedy během procesu krystalizace, a to přidáním další složky (další odlišný templát, nebo použitím templátu s více funkcemi). V případě top-down (shora-dolů) metod jsou mezopóry do struktury zavedeny pomocí post-syntézní modifikace už dříve připraveného zeolitu. Mezi top-down metody patří dealuminace, desilikace, degermanizace nebo rekrystalizace. Do bottom-up metod lze začlenit sekundární templátování nebo zeolitizaci výchozího materiálu [69,78].

Jednou z nepoužívanějších top-down metod je odstranění mřížového atomu jako je Al (dealuminace), Si (desilikace) nebo Ge (degermanizace), což způsobí vznik mezopórů.

Nevýhodou těchto metod je porušení zeolitické struktury. Dealuminace se využívá u zeolitů s vysokým obsahem hliníku ve struktuře (např. zeolit Y). Při odstranění Al ze zeolitové struktury se mění poměr Si/Al a díky tomu dochází ke změně kyselosti výsledného materiálu, ke změně hydrotermální stability a katalytické aktivity. Nevýhodou této metody je, že spíše než pravidelné a propojené mezopóry vznikají izolované dutiny a mezery. Nejčastěji se odstranění hliníku provádí v kyselém prostředí za vysoké teploty [69,78,79]. Desilikace je založena na odstranění křemíku ze zeolitové struktury v alkalickém prostředí, přičemž vzniká mezoporézní struktura, často s propojeným mezoporézním systémem [69,78].

Sekundární templátování je proces, kdy se do reakční směsi navíc vloží ještě jeden tzv. sekundární templát, který po odstranění zanechá mezopóry. Sekundární templáty rozdělujeme na „tvrdé“ a „měkké“. Pro tvrdé neboli pevné templáty je charakteristické, že templát je v pevné formě po celou dobu tvorby hierarchického zeolitu. Do této skupiny patří uhlíkaté materiály, aerogely, polymery nebo mezoporézní silikáty. Při syntéze hierarchických zeolitů byla využita celá řada uhlíkatých materiálů, jako jsou uhlíkaté nanotrubičky (CNT), uhlíkatá nanovlákná, aktivní uhlík, uhlíkaté nanočástice atd. Podmínkou použití tvrdých templátů je, že struktura hierarchického zeolitu musí zůstat stabilní i po odstranění templátu extrakcí nebo kalcinací. Odstranění tvrdých templátů často vede k určitému stupni zhroucení struktury a tím ke snížení krystalinity hierarchických materiálů. Oproti tomu měkké templáty vykonávají funkci jako micely, které řídí tvorbu mezopórů, respektive mezopórů i mikropórů dohromady. Do této skupiny patří zejména surfaktanty, tedy povrchově aktivní látky. Surfaktanty mají dvojí roli. Hydrofilní část molekuly má za úkol vytvoření zeolitové struktury. Následně hydrofobní část má za úkol ve struktuře vytvořit mezopóry [69,78,80,81].

2.2.6. Vrstevnaté zeolity

Jedná se o zeolity, které mají jeden z rozměrů zmenšen až na velikost jednotkové buňky. Jejich aktivní centra jsou dostupnější, jelikož se nachází na povrchu vrstev [68,69].

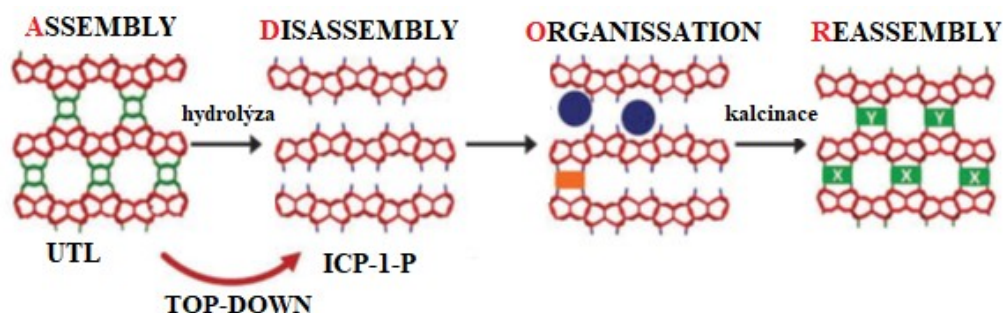
Obecně existují tři postupy přípravy vrstevnatých zeolitů. Některé zeolitové struktury jako jsou např. **FER**, **MWW** nebo **SOD** vytvářejí samovolně lamelární prekurzory v průběhu hydrotermální syntézy. Tyto zeolity je pak možno dále upravovat a modifikovat, aby se zachoval jejich vrstevnatý charakter. Vrstevnaté zeolity lze připravit pomocí speciálních templátů (SDA = structure directing agent), které omezují růst krystalu

v jednom krystalografickém směru. Další metodou přípravy je top-down syntéza, díky níž lze převést dříve syntetizovaný trojrozměrný zeolit (zejména germanosilikát) na lamelární prekurzor [69].

V současnosti je známo 248 zeolitových struktur a pouze 10 % z těchto struktur má lamelární zeolitový prekurzor. Lamelární prekurzor má totožnou strukturu jako trojrozměrná forma, ale je tvořen oddělenými lamelami o tloušťce 1–3 nm. Nejznámějším a nejvíce studovaným zástupcem je vrstevnatý prekurzor MCM-22(P) se strukturou **MWW**, který je tvořen jednotlivými lamelami o tloušťce 2,5 nm, který po kalcinaci vytváří trojrozměrný zeolit MCM-22. Obdobnou strukturu označovanou jako MCM-49 lze získat i pomocí přímé hydrotermální syntézy [82].

Příprava speciálních templátů, které by sloužily výhradně pro přípravu vrstevnatých prekurzorů, znamenala naprostý převrat v syntéze zeolitů. Vhodné surfaktanty, tj. povrchově aktivní látky (structure directing agents), jako už bylo zmíněno výše, jsou složeny ze dvou částí. Jedna část je hydrofilní a je tvořena kvartérními amoniiovými skupinami. Jejím úkolem je tvorba mikropórů a výsledné zeolitové struktury jako je tomu u běžných SDA. Druhá část je hydrofobní a zabraňuje růstu krystalu v jednom směru, takže vzniká prekurzor vrstevnaté struktury [83].

Top-down syntéza (jedná se o typ rozkladu, shora-dolů) je proces, kdy se z předem připravené trojrozměrné struktury získá dvourozměrná vrstevnatá struktura, a to díky post-syntézní modifikaci. Poprvé byla top-down metoda použita u germanosilikátu UTL. Germanium se nachází výhradně ve dvojité čtyřčlenných kruzích (D4R), odkud může být odstraněno pomocí kyselé hydrolýzy. Tímto způsobem vznikají vrstvy oxidu křemičitého, jež jsou vázány jen slabými vodíkovými vazbami. Jednotlivé vrstvy lze oddělit, uspořádat a následně spojit. Celý proces přípravy nového typu struktury z výchozího trojrozměrného zeolitu bývá komplexně označován jako ADOR (označení dostal podle jednotlivých dílčích kroků syntézy: Assembly + Disassembly + Organisation + Reassembly). Prvním krokem je příprava výchozího 3D zeolitu (Assembly), následuje hydrolýza za odstranění germania a vzniku jednotlivých silikátových vrstev (Disassembly), dalším krokem je organizace vrstev do vhodné pozice (Organisation) a finálním krokem je kalcinace, kdy se tvoří výsledná 3D struktura (Reassembly) [83]. Schematicky je ADOR mechanismus zachycen na obrázku 8.



Obrázek 8: ADOR mechanismus znázorněný na struktuře UTL, Assembly – syntéza 3D zeolitu, Disassembly – získání vrstevnatých prekurzorů, Organisation – uspořádání vrstev do vhodných pozic, Reassembly – vznik výsledné 3D struktury [83]

Kritickým krokem při přípravě vrstevnatých zeolitů je porušení vodíkových vazeb a expanze mezivrstevního prostoru. Vrstvy lze udržovat odděleně pomocí organických surfaktantů, ale jakmile jsou odstraněny např. kalcinací, dojde ke zhroucení vrstev. Aby nedošlo ke kolapsu vrstev, lze je pilířovat materiálem, který není odstraněn kalcinací. Takovým materiálem může být tetraethylorthosilikát (TEOS), který snadno proniká mezi řetězci surfaktantu v mezivrsteví, kde je fixován v podobě amorfních pilířů SiO_2 . Je možné použít také směsi TEOS s jiným alkoxidy kovů, které vytvoří pilíře s dalšími katalytickými centry [69].

2.2.7. Aplikace zeolitů

V roce 2001 činila celková spotřeba syntetických zeolitů cca 1,46 milionů tun. Uplatnění mají ve třech hlavních oblastech, a to jako detergenty (81 %), katalyzátory (13 %) a adsorbenty (6 %) [84].

Roční spotřeba zeolitů jako katalyzátorů představuje přibližně 2 miliardy dolarů [84]. Zavedení zeolitů jako katalyzátorů představovalo významný krok také z pohledu životního prostředí, jelikož jejich aplikace umožnila náhradu některých minerálních kyselin nebo katalyzátorů s chlorem [38].

Významným zástupcem je např. zeolit A. Každý rok je syntetizováno přibližně 1,4 milionů tun tohoto zeolitu pro využití v detergentech. Úkolem zeolitu je zapouzdřit a odstranit ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} , které způsobují tvrdost vody. V tomto případě došlo k náhradě polyfosfátů, které způsobují přemnožení řas v jezerech, rybnících a řekách [85].

Zajímavým příkladem může být využití absorpčních vlastností zeolitů v oblasti ochrany životního prostředí, kde slouží k zachycení a následnému odstranění toxických aniontů a organických polutantů např. z podzemních vod. Po havárii jaderné elektrárny Černobyl bylo použito cca 500 000 tun zeolitů (zejména klinoptiolitu) při likvidaci škod. Zeolity byly dokonce přidány do krmiva krav, aby zabránily průniku radioaktivních iontů do mléka. Preventivně byly zamíchány i do chleba a sušenek za účelem ochrany obyvatelstva [85].

Zeolity s malými póry (např. zeolit A) selektivně absorbují polární molekuly, jako je například voda. Proto je lze využít k odstranění zbytků vody z jiných rozpouštědel [85]. Zeolity je možno využít také jako plniva do kompozitů a nanokompozitů [86]. Rovněž se uvažuje o jejich využití jako nosičů léků, a to zejména díky jejich vysoké adsorpční kapacitě, velkému specifickému povrchu, dobré bobtnavosti a plasticitě [87].

V současné době se zkoumá možnost využití zeolitů jako léku na Alzheimerovu chorobu, jelikož zeolity snižují hladinu kyslíkových radikálů a vykazují antioxidační účinek. Nicméně současný výzkum je teprve na počátku a veškeré testy byly provedeny jen laboratorně [88].

2.3. Zvolené titanosilikátové zeolity a molekulová síta s titanem

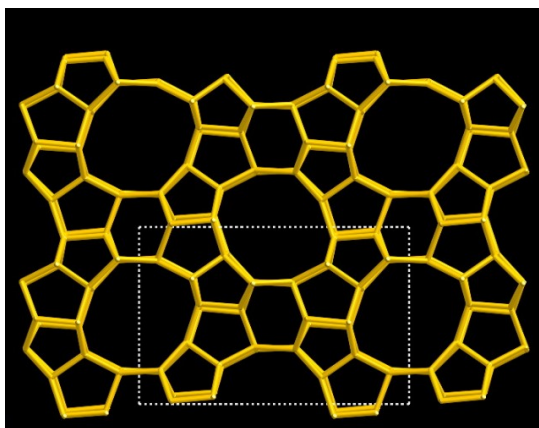
2.3.1. Titanosilikátové zeolity

Jak už bylo uvedeno dříve, do zeolitové (zde silikátové) struktury lze izomorfně substituovat kationty jako je Ti^{4+} , Ge^{4+} nebo Fe^{3+} , jejichž velikost je srovnatelná s velikostí křemíku, který je v tomto případě substituován [2]. Titanosilikátové zeolity jsou struktury, v nichž dochází k substituci pomocí iontů Ti^{4+} . Atomy titanu, centra katalytické aktivity, se chovají jako Lewisova kyselina. Spolu s hydrofobním charakterem silikátové struktury je možné použít vodný roztok peroxidu vodíku jako dostatečné oxidační činidlo. Hlavní výhodou nejen z ekologického hlediska je vznik vody jako jediného vedlejšího produktu [89,90]. Toho se využívá v řadě chemických reakcí jako je epoxidace uhlovodíků [91], hydroxylace aromatických uhlovodíků [92] nebo amoxidace [93].

Použití titanosilikátových zeolitů je omezeno na reakce méně objemných molekul, jelikož se Ti-centra nacházejí v pórech o průměru menším než 0,7 nm. Proto je pozornost zaměřena na vývoj nových typů struktur, a chemicky modifikovaných titanosilikátů, které by byly vhodné i pro stericky objemnější látky [89].

2.3.2. TS-1

Titanosilikát-1 (TS-1) má strukturu typu **MFI**. Byl poprvé připraven pomocí hydrotermální syntézy v roce 1983 [94]. Pro **MFI** strukturu jsou charakteristické dva typy kanálů o velikosti (0,56 x 0,54 nm) a (0,55 x 0,51 nm) s desetičlennými vstupními okny [88,95,96]. Díky své struktuře je TS-1 ideální pro reakce malých molekul jako je propylen [97], fenol [98] nebo cyklohexan [99]. **MFI** struktura je znázorněna na obrázku 9.



Obrázek 9: **MFI** struktura podél [010] [58]

Jelikož má titan stejné oxidační číslo jako křemík, nedochází ke vzniku náboje na mřížce. Elementární buňka TS-1 se lineárně zvětšuje s rostoucím obsahem titanu (titan je rozměrově objemnější než křemík), což vypovídá o izomorfní substituci [100].

Chemické složení titanosilikátu-1 lze vyjádřit vzorcem $xTiO_2 \cdot (1-x) SiO_2$, kde se x zpravidla mění od 0 do 0,025 [100]. V případě, že je obsah titanu v mřížce větší, dochází ke vzniku anatasové fáze (TiO_2), která je z katalytického hlediska neaktivní. Stejná situace nastává, pokud se titan nachází v jiném koordinačním stavu nebo v nemřížkové pozici [100,101].

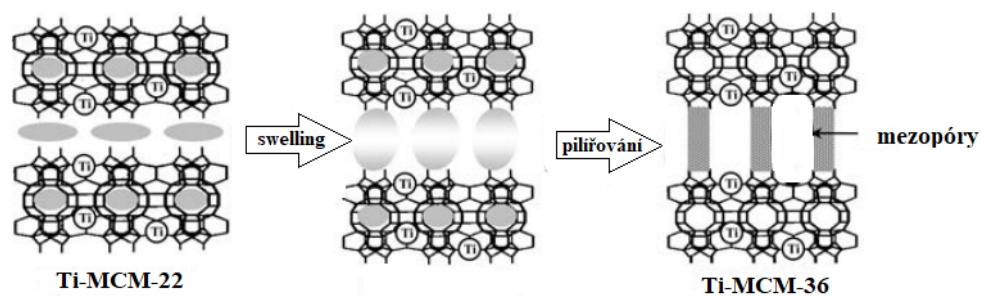
Jelikož není titanosilikát-1 vhodným katalyzátorem pro reakce objemných molekul, je výhodné jeho strukturu modifikovat. Ať už jde o přípravu mezoporézní struktury TS-1, kdy se navíc do reakční směsi vloží sekundární templát (např. uhlíkaté částice), které se kalcinací spálí a tím vzniknou dodatečné mezopóry. Nebo využití vhodného bifunkčního templátu, který vede ke strukturní modifikaci TS-1 v lamelární formě. Vytváří tak **MFI** strukturu s jejími charakteristickými vlastnostmi (výhodné zavedení titanu do mikroporézní mřížky), a navíc omezuje růst krystalu v jednom krystalografickém směru, čímž vznikají jednotlivé vrstvy (s mezopóry mezi nimi). Zhroucení vrstev vlivem kalcinace

lze zabránit pomocí pilířování materiálem, který v mezivrstevním prostoru zůstává přítomen i po kalcinaci. V případě titanosilikátu-1 lze pro vytvoření křemíkem pilířované struktury použít tetraethyl orthosilikát nebo směs tetraethyl orthosilikátu a tetrabutyl orthotitanátu, čímž vznikne křemíkem a titanem pilířovaná struktura. Všechny výše uvedené strukturní modifikace způsobí větší otevření zeolitové struktury a snazší dostupnost katalytických Ti-center i pro prostorově objemnější molekuly.

2.3.3. *Ti-MCM-36*

Ti-MCM-36 je mezoporézní molekulové síto se strukturou **MWW** [68], které bylo poprvé syntetizováno v roce 2007 [89,102].

Ti-MCM-36 je křemíkem pilířovaný materiál, který lze připravit z vrstevnatého Ti-MWW prekursoru, Ti-MCM-22(P) pomocí dvou následujících kroků. V prvním z nich dochází k porušení vodíkových vazeb v mezivrstevním prostoru a k jeho následnému rozšíření (označováno anglickým termínem *swelling*, tj. bobtnání, vmezeření). Následujícím krokem je pilířování, které zabraňuje opětovnému přiblížení vrstev vlivem kalcinace a vytváří ve struktuře Ti-MCM-36 mezopóry [62,96,102]. Schematické znázornění přípravy katalyzátoru Ti-MCM-36 je znázorněno na obrázku 10.



Obrázek 10: Příprava Ti-MCM-36 z vrstevnatého prekursoru Ti-MCM-22(P) [102]

2.3.4. *Ti-nanosponge*

Začlenit zeolity typu nanosponge do některé z dříve jmenovaných skupin je složité, jelikož se připravují metodami, které jsou podobné přípravě 2D zeolitů (přes vrstevnaté prekursor), ale co se struktury týče, jsou podobné spíše hierarchickým zeolitům. Jedná se o mezoporézní materiály s jednotným průměrem mezopórů a krystalickými zeolitovými stěnami (např. **MFI**). Díky přítomnosti mezopórů je tento materiál vhodný jako katalyzátor pro reakce objemných molekul [71].

Syntéza zeolitu typu nanosponge, jehož stěny jsou tvořeny krystalickou **MFI** strukturou a jednotnou velikostí mezopórů v rozmezí 2,5–4,3 nm, byla poprvé publikována skupinou Ryoo a kol [103]. Velikost mezopórů lze ovlivňovat pomocí alkylových řetězců přítomných na surfaktantu. Tento materiál byl připraven postupem, který je totožný s přípravou lamelární verze **MFI** (**MFI**-nanosheets) [104], ale s tím rozdílem, že se do reakční směsi navíc vloží už dříve připravený zeolit, jehož částice slouží jako zárodečná centra. Díky tomu dochází k výraznému urychlení reakce a vzniká struktura typu nanosponge. Jako SDA se využívají objemné surfaktanty jako je $\text{C}_{22}\text{H}_{45}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{13}$ [71].

2.3.5. *Ti-SBA-15*

Ti-SBA-15 je mezoporézní titanosilikát poprvé připravený v roce 1999 [89]. Jako prekurzor pro Ti-SBA-15 slouží SBA-15, což je mezoporézní křemičité molekulové síto s hexagonálními kanály o velikosti 0,5 – 30 nm [105]. Ti-SBA-15 lze připravit pomocí hydrotermální syntézy [106] nebo post-syntézní modifikace [105]. Post-syntézní modifikace se provádí pomocí impregnace, kdy se nechá SBA-15 reagovat s roztokem titanových iontů [101]. Nevýhodou této metody je, že často vznikají neaktivní oxidy kovů, které se nachází na vnějším povrchu katalyzátoru nebo v jeho kanálech, což může následně vést k blokaci aktivních center a snížení aktivity [106,107].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

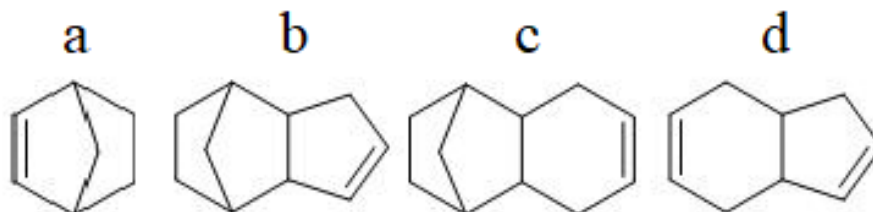
3.1. Použité chemikálie

Seznam použitých chemikálií je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota	Výrobce	Označení
Acetonitril	p.a.	Penta	ACN
Isopropylalkohol	p.a.	Penta	IPA
Methanol	p.a.	Penta	MeOH
Mesitylen	98%	Sigma Aldrich	MES
Methyl(<i>tert</i> -butyl) ether	p.a.	VWR Chemicals	MTBE
Tricyklo[5.2.1.0 ^{2,6}]dek-4-en	>95%	TCI	NbC5
Tricyklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-4-en	>95%	TCI	NbC6
3a,4,7,7a-tetrahydroinden	98%	TCI	C5C6
Peroxid vodíku	30%	Mach chemikálie	H ₂ O ₂

Výchozí substráty tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5) a tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6) jsou látky odvozené ze struktury norbornenu. Norbornen je bicyklická organická molekula tvořená cyklohexenem, který má mezi uhlíky 1 a 4 methylenový můstek. Tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5) a tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6) jsou tricyklické prostorově velice objemné molekuly, které jsou odvozeny od struktury norbornenu přidáním pětičlenného (NbC5) nebo šestičlenného (NbC6) cyklu. K těmto prostorově náročným substrátům byl pro srovnání zvolen méně objemný 3a,4,7,7a-tetrahydroinden (C5C6). Jedná se o bicyklickou molekulu tvořenou pětičlenným a šestičlenným cyklem. Norbornen a všechny výchozí látky jsou znázorněny na obrázku 11.



Obrázek 11: Norbornen (a) a výchozí substráty: NbC5 (b), NbC6 (c) a C5C6 (d)

3.2. Použité přístroje

Následující přístroje byly použity pro charakterizaci materiálů, reakčních směsí a při jejich přípravě.

- Plynový chromatograf, Agilent Technologies 7890B
- Plynový chromatograf, Thermo Scientific Trase 1310 s hmotnostním spektrometrem Thermo Scientific ISQ CT-single quadrupole mass spectrometer
- Centrifuga WiseSpin CF10
- Analytické váhy OHAUS Pioneer
- Laboratorní pec LAC Ht40P
- Aparatura Starfish, Multiple Experiment Workstation, Radleys
- Řádkovací elektronový mikroskop, FEI Quanta 450
- Řádkovací elektronový mikroskop, JEOL JSM-5500L
- Rentgenový práškový difraktometr Rigaku, SmartLab
- Volumetrický přístroj Gemini II 2370, Micromeritics

3.3. Katalyzátory

V reakcích byly použity katalyzátory získané ve spolupráci s Univerzitou Karlovou v Praze, CUCAM centrem. Jedná se o titanosilikátové materiály s rozdílnými strukturními a texturními vlastnostmi, kde titan představuje katalyticky aktivní centrum. Jejich přehled je uveden v tabulce 4 spolu s označením jednotlivých typů a stanoveným molárním poměrem Si/Ti.

Tabulka 4: Seznam testovaných katalyzátorů

Katalyzátor	Označení	Si/Ti
Klasická forma TS-1	TS-1	34
Mezoporezní forma TS-1	TS-1/Mezo	40
Lamelární forma TS-1	TS-1/Lam	36
Titanem a křemíkem pilířovaná forma TS-1	TS-1/PiliTi	20
Křemíkem pilířovaná forma TS-1	TS-1/PiliSi	68
Nanosponge, zeolitová struktura s mezoporezními kanály a stěnami MFI	Ti-NS	50
Ti-MCM-36	Ti-MCM-36	94
Ti-SBA-15	Ti-SBA-15	10

Klasická forma zeolitu TS-1 (**MFI**) byla připravena běžnou hydrotermální syntézou z tetraethyl orthosilikátu, tetrabutyl orthotitanátu a jako templát byl použit tetrapropylamonium hydroxid [108]. Mezoporézní forma byla připravena obdobným způsobem jako klasická forma, ale navíc byly do reakční směsi přidány uhlíkaté perly, které vytvoří dodatečné mezopóry [108]. Lamelární forma TS-1 byla připravena postupem podle Na a kol. [109] s využitím bifunkčního templátu (surfaktantu) v hydroxidové formě. Lamelární forma prekursoru byla využita pro přípravu obou pilířovaných forem (TS-1/PiliSi i TS-1/PiliTi). K vytvoření pilířů byly použity tetraethyl orthosilikát (křemíkem pilířovaná forma) a směs tetraethyl orthosilikátu a tetrabutyl orthotitanátu (křemíkem a titanem pilířovaná forma) [110]. Nanosponge byl připraven postupem podle Ryoo a kol. [70]. Jedná se o hydrotermální syntézu s využitím očkování pomocí krystalů klasického katalyzátoru TS-1 a jako SDA je použit $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$. Ti-MCM-36 byl připraven postupem podle Wu a kol. z Ti-MWW [111]. Ti-SBA-15 byl připraven post-syntézní modifikací z SBA-15 s využitím tetrabutyl orthotitanátu jako zdroje titanu [112].

Strukturní vlastnosti katalyzátorů byly určeny z adsorpčních izoterem dusíku naměřených při teplotě -196 °C pomocí volumetrického přístroje Gemini II 2370, Micromeritics. Fázové složení bylo stanoveno za použití rentgenového difraktometru Rigaku, SmartLab s kobaltovou katodou ($\lambda = 0,1789$ nm) a detektorem D/teX Ultra 250. XRD záznamy byly pořízeny v rozsahu $2\theta = 1-40^\circ$. Snímky katalyzátorů byly pořízeny řádkovacími elektronovými mikroskopy JEOL JSM-5500L, MIRA TESCAN a FEI Quanta 450 v režimu sekundárních elektronů (SE) a v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) s urychlovacím napětím 5, 10 a 15 keV.

3.3.1. Aktivace katalyzátorů

Aktivace katalyzátorů probíhá při vyšších teplotách, čímž dojde k odstranění nežádoucích látek ze struktury. Díky tomu se stávají katalyticky aktivní centra opět dostupná a vzrůstá účinnost katalyzátoru.

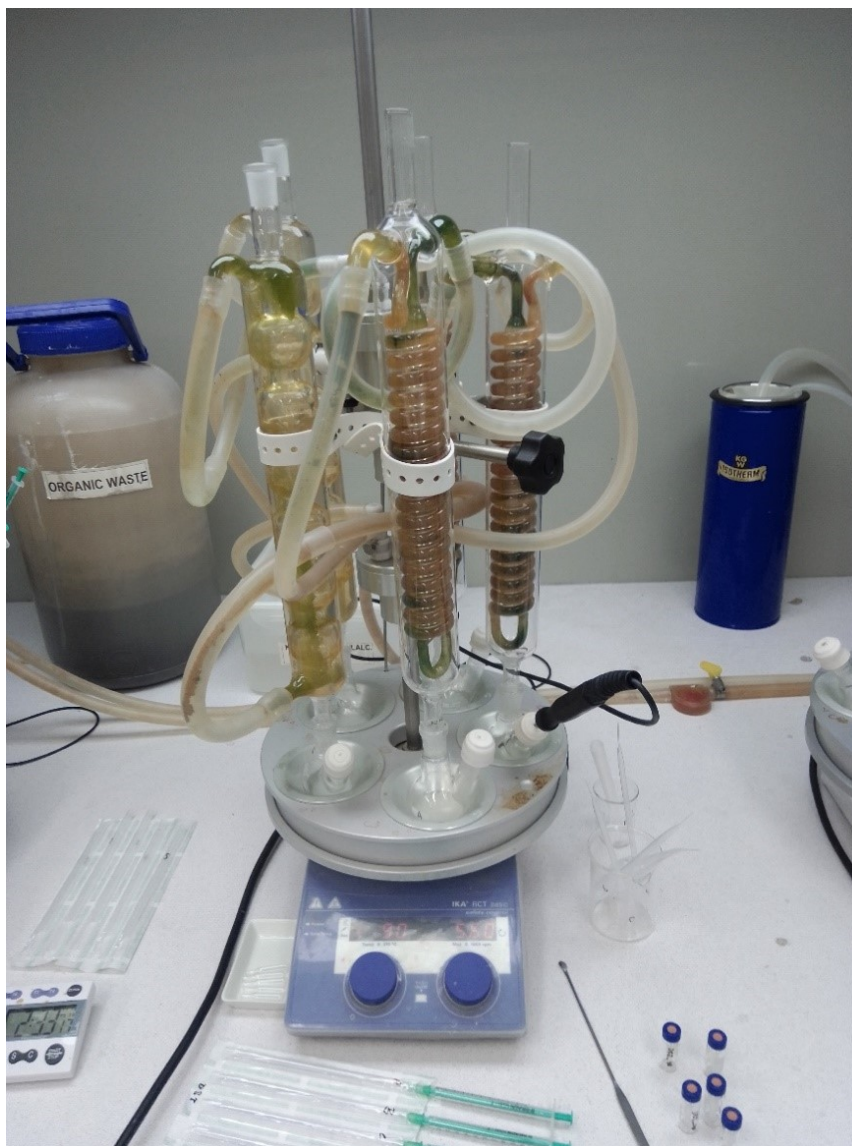
Aktivace katalyzátoru byla prováděna v laboratorní peci LAC Ht40P s teplotním nárůstem 10 °C za minutu pro dosažení konečné teploty 450 °C. Tato teplota byla držena po dobu 90 minut. Horký vzorek byl vložen do exsikátoru, aby se zabránilo opětovnému navázání nežádoucích látek.

3.4. Výběr rozpouštědla pro tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5)

NbC5 je za pokojové teploty v pevném stavu, bylo tedy třeba zvolit rozpouštědlo, ve kterém se bude dobře rozpouštět. Byla testována čtyři rozpouštědla, ve kterých se výchozí látka spolu s reakční směsí dobře rozpustí: acetonitril, methanol, ethyl(*tert*-butyl) ether a směs isopropylalkoholu a methanolu v poměru 1 : 1. Při testování rozpustnosti se smíchala reakční směs, která obsahovala zvolené rozpouštědlo, vnitřní standard (mesitylen), NbC5 a 30% H₂O₂. Nejlepší vlastnosti vykazoval acetonitril (ACN) a směs isopropylalkoholu a methanolu (IPA/MeOH). V případě methanolu (MeOH) se vytvořila vrstva na povrchu a v případě methyl(*tert*-butyl) etheru (MTBE) nedošlo k promíchání reakčních složek vůbec (látky zůstaly rozděleny ve vrstvách).

3.5. Katalytické testy

Typický experiment byl prováděn za následujících podmínek: 2,3 mmol substrátu, 5 ml rozpouštědla, 1,0 mmol mesitylenu (vnitřní standard) a 25 mg katalyzátoru (předem aktivovaného) bylo převedeno do 25 ml reakční baňky s kulatým dnem opatřené Dimrothovým chladičem a magnetickým míchadlem. Vše bylo umístěno v aparatuře Starfish, která umožňuje provádět pět experimentů současně za srovnatelných teplotních podmínek. Volné hrdlo baňky opatřené gumovým septem umožnilo opakovaný odběr vzorků z reakční směsi. Směs se zahřála na požadovanou teplotu a po ustálení byl odebrán nultý vzorek. Za počátek chemické reakce byl považován přidavek peroxidu vodíku (molární poměr substrát/peroxid vodíku, S/H₂O₂ = 2 nebo 4). Jednotlivé vzorky byly odebírány v pravidelných časových intervalech, zpravidla po 1, 3, 4, 5 a 24 hodinách. Na obrázku 12 je zachycena reakční aparatura Starfish s pěti probíhajícími reakcemi.



Obrázek 12: Aparatura Starfish

Při reakci tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu (NbC5) bylo rozpuštěno 2,3 mmol substrátu (305 mg) v 5 ml rozpouštědla (ACN nebo IPA/MeOH) spolu se 145 μ l mesitylenu (vnitřní standard). Následně bylo do reakční směsi přidáno 25 mg katalyzátoru, což odpovídá hmotnostnímu poměru substrát/katalyzátor (S/C) = 12,2. Za počátek reakce byl považován přidavek 30% H₂O₂ při molárním poměru substrát/peroxid vodíku (S/H_2O_2) = 2 nebo 4.

Reakční směs pro reakci tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6) obsahovala 2,3 mmol NbC6 (350 μ l), 5 ml ACN, 145 μ l mesitylenu a 25 mg katalyzátoru (hmotnostní poměr S/C = 13,5). K reakční směsi byl po zahřátí na reakční teplotu přidán 30% peroxid vodíku o molárním S/H_2O_2 = 2 nebo 4.

Při reakci 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6) reakční směs obsahovala 2,3 mmol C5C6 (293 μ l), 5 ml ACN, 145 μ l mesitylenu, 25 mg katalyzátoru (hmotnostní poměr S/C = 10,9) a 0,5 resp. 2,5 ekvivalentu H₂O₂ (S/H₂O₂ = 2 resp. 4)

3.5.1. Sledované reakční podmínky

Mezi sledovanými parametry byl vliv rozpouštědla na průběh reakce, teplota reakční směsi, přítomnost a struktura použitého katalyzátoru a množství peroxidu vodíku.

Vliv rozpouštědla byl sledován pouze u tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu (NbC5), což je pevná látka. Jako rozpouštědlo byl zvolen acetonitril (ACN) a směs isopropylalkoholu a methanolu (IPA/MeOH 1 : 1). Experimenty byly provedeny při teplotě 50 °C, při hmotnostním poměru substrát/katalyzátor S/C = 12,2 a při molárním poměru substrát/peroxid vodíku S/H₂O₂ = 2, tj. bylo přidáno 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku vzhledem k substrátu. Reakce byla testována na klasickém katalyzátoru TS-1, mezoporézní formě TS-1 (TS-1/Mezo) a katalyzátoru typu „nanosponge“ (Ti-NS). Provedené experimenty jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5: Vliv rozpouštědla

Experiment	VL	Katalyzátor	Rozpouštědlo
EXP-1	NbC5	TS-1	ACN
EXP-2	NbC5	TS-1	IPA/MeOH
EXP-3	NbC5	TS-1/Mezo	ACN
EXP-4	NbC5	TS-1/Mezo	IPA/MeOH
EXP-5	NbC5	Ti-NS	ACN
EXP-6	NbC5	Ti-NS	IPA/MeOH

VL – výchozí látka, ACN – acetonitril, IPA/MeOH – směs isopropylalkoholu a methanolu v poměru 1 : 1, TS-1 – klasická forma katalyzátoru TS-1, TS-1/Mezo – mezoporézní forma TS-1, Ti-NS – nanosponge, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en

Dále byl sledován vliv přítomnosti katalyzátoru na průběh reakce. Pro každý substrát (NbC5, NbC6 i C5C6) byly provedeny experimenty s katalyzátorem i bez něj (tzv. blank reakce). Katalyzované reakce byly provedeny při hmotnostním poměru S/C = 12,2 pro NbC5, S/C = 13,5 pro NbC6 a S/C = 10,9 pro C5C6. Reakční teplota byla 80 °C a k reakční směsi bylo přidáno 2,5 ekvivalentu H₂O₂, tzn. molární poměr S/H₂O₂ = 0,4. Přehled provedených experimentů je k vidění v tabulce 6.

Tabulka 6: Vliv přítomnosti katalyzátoru

Experiment	VL	Katalyzátor	S/C	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-7	NbC5	Ti-MCM-36	12,2	80 °C	ACN
EXP-8	NbC5	Blank	-	80 °C	ACN
EXP-9	NbC6	Ti-MCM-36	13,5	80 °C	ACN
EXP-10	NbC6	Blank	-	80 °C	ACN
EXP-11	C5C6	Ti-MCM-36	10,9	80 °C	ACN
EXP-12	C5C6	Blank	-	80 °C	ACN

VL – výchozí látka, S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, ACN – acetonitril, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), blank – reakce bez katalyzátoru, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

Dalším sledovaným parametrem byla struktura použitého katalyzátoru. Testovány byly různé typy titanosilikátů, které ve své struktuře obsahují centra titanu jako nositele katalytické aktivity. Testovány byly: klasický zeolit TS-1, mezoporézní TS-1 (TS-1/Mezo), lamelární TS-1 (TS-1/Lam), křemíkem pilířovaná forma TS-1 (TS-1/PiliSi), křemíkem a titanem pilířovaná forma TS-1 (TS-1/PiliTi), nanosponge (Ti-NS), pilířovaný mezoporézní Ti-MCM-36 a mezoporézní molekulové síto Ti-SBA-15. Reakce probíhaly při 80 °C, při hmotnostním poměru substrát/katalyzátor, S/C = 12,2 pro NbC5, S/C = 13,5 pro NbC6 a S/C = 10,9 pro C5C6. K reakční směsi bylo přidáno 2,5 ekv. H₂O₂. Pro přehlednost jsou experimenty rozděleny do tří tabulek (tabulky 7, 8 a 9) podle použité výchozí látky.

Tabulka 7: Vliv katalyzátoru na konverzi tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5)

Experiment	Katalyzátor	S/C	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-13	TS-1	12,2	80 °C	ACN
EXP-14	TS-1/Mezo	12,2	80 °C	ACN
EXP-15	TS-1/PiliSi	12,2	80 °C	ACN
EXP-16	TS-1/PiliTi	12,2	80 °C	ACN
EXP-17	Ti-NS	12,2	80 °C	ACN
EXP-18	TS-1/Lam	12,2	80 °C	ACN
EXP-7	Ti-MCM-36	12,2	80 °C	ACN
EXP-19	Ti-SBA-15	12,2	80 °C	ACN

S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, ACN – acetonitril, TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto

Tabulka 8: Vliv katalyzátoru na konverzi tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6)

Experiment	Katalyzátor	S/C	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-20	TS-1	13,5	80 °C	ACN
EXP-21	TS-1/Mezo	13,5	80 °C	ACN
EXP-22	TS-1/PiliSi	13,5	80 °C	ACN
EXP-23	TS-1/PiliTi	13,5	80 °C	ACN
EXP-24	Ti-NS	13,5	80 °C	ACN
EXP-25	TS-1/Lam	13,5	80 °C	ACN
EXP-9	Ti-MCM-36	13,5	80 °C	ACN
EXP-26	Ti-SBA-15	13,5	80 °C	ACN

S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, ACN – acetonitril, TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto

Tabulka 9: Vliv struktury katalyzátoru na konverzi 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6)

Experiment	Katalyzátor	S/C	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-27	TS-1	10,9	80 °C	ACN
EXP-28	TS-1/Mezo	10,9	80 °C	ACN
EXP-29	TS-1/PiliSi	10,9	80 °C	ACN
EXP-30	TS-1/PiliTi	10,9	80 °C	ACN
EXP-31	Ti-NS	10,9	80 °C	ACN
EXP-32	TS-1/Lam	10,9	80 °C	ACN
EXP-11	Ti-MCM-36	10,9	80 °C	ACN
EXP-33	Ti-SBA-15	10,9	80 °C	ACN

S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, ACN – acetonitril, TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto

V tabulce 10 jsou uvedeny experimenty, ve kterých byl sledován vliv teploty na průběh reakce. Vliv teploty byl sledován na substrátu NbC6 při hmotnostním poměru substrát/katalyzátor $S/C = 13,5$ a při použití 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, tzn. při molárním poměru $S/H_2O_2 = 2$. Testovanou strukturou v tomto případě byl katalyzátor Ti-MCM-36. Reakce byly prováděny při 50, 65 a 80 °C.

Tabulka 10: Vliv teploty na průběh konverze tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6)

Experiment	VL	S/C	Katalyzátor	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-34	NbC6	13,5	Ti-MCM-36	50 °C	ACN
EXP-35	NbC6	13,5	Ti-MCM-36	65 °C	ACN
EXP-36	NbC6	13,5	Ti-MCM-36	80 °C	ACN

VL – výchozí látka, S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, ACN – acetonitril, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en

V tabulce 11 jsou shrnuty experimenty sledující vliv množství oxidačního činidla na průběh reakce. Reakce byly testovány na substrátu C5C6 při 80 °C a při hmotnostním poměru $S/C = 10,9$ s katalyzátory Ti-MCM-36, Ti-SBA-15, TS-1/Lam. 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku (molární poměr $S/H_2O_2 = 2$) a 2,5 ekvivalentu peroxidu vodíku (molární poměr $S/H_2O_2 = 0,4$) bylo do reakční směsi přidáno na počátku reakce.

Tabulka 11: Vliv množství oxidačního činidla

Experiment	VL	S/H ₂ O ₂	Katalyzátor	Teplota	Rozpouštědlo
EXP-37	C5C6	2	Ti-MCM-36	80 °C	ACN
EXP-11	C5C6	0,4	Ti-MCM-36	80 °C	ACN
EXP-38	C5C6	2	Ti-SBA-15	80 °C	ACN
EXP-33	C5C6	0,4	Ti-SBA-15	80 °C	ACN
EXP-39	C5C6	2	TS-1/Lam	80 °C	ACN
EXP-32	C5C6	0,4	TS-1/Lam	80 °C	ACN

VL – výchozí látka, S/H₂O₂ – molární poměr substrát/peroxid vodíku, ACN – acetonitril, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, TS-1/Lam – lamelární struktura, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

3.5.2. *Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem*

Pro analýzu odebraných vzorků byla použita metoda plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem (GC/FID) a pro identifikaci vzniklých produktů byl použit plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem (GC/MS).

Měření byla provedena na plynovém chromatografu Agilent Technologies 7890B, s kolonou HP-5 o délce 30 metrů, za následujících podmínek:

- Délka kolony: 30 m
- Průměr kolony: 320 μm
- Tloušťka filmu: 0,25 μm
- Teplotní rozsah kolony: -60-350 $^{\circ}\text{C}$
- Nastříkovaný objem: 1 μl
- Teplota injektoru: 250 $^{\circ}\text{C}$
- Split: 75:1
- Režim: Constant flow
- Průtok kolonou: 6,6 ml/min
- Druh nosného plynu: N_2
- Použitý detektor: FID
- Teplota detektoru: 250 $^{\circ}\text{C}$
- Teplotní program: viz tabulka 12

Tabulka 12: Teplotní program pro kolonu HP-5

	Nárůst teploty [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Doba setrvání [min]
Počátek	-	90	8
Rampa 1	13,5	240	10

3.5.3. *Vyhodnocení katalytických testů*

Při vyhodnocování získaných dat byla použita metoda vnitřního standardu. Jako vnitřní standard byl použit 1,3,5-trimethylbenzen (mesitylen). Mesitylen byl zvolen, protože se nezúčastňuje chemické reakce a jeho eluční čas je dostatečně odlišný od zbylých složek přítomných v reakční směsi.

Látkové množství výchozí látky n_A se vypočte podle vztahu 4:

$$n_A = n_{st} \cdot \frac{k \cdot A_A}{A_{st}} \quad (4)$$

kde n_A je látkové množství výchozí látky, n_{st} je látkové množství vnitřního standardu, k je kalibrační faktor, A_A je plocha píku výchozí látky a A_{st} je plocha píku vnitřního standardu.

Látkové množství výchozí látky se použije při výpočtu konverze výchozí látky X_A . Konverze se spočítá podle rovnice 1.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1)$$

kde X_A je konverze výchozí látky, n_{A0} je počáteční látkové množství výchozí látky a n_A je látkové množství výchozí látky v průběhu reakce.

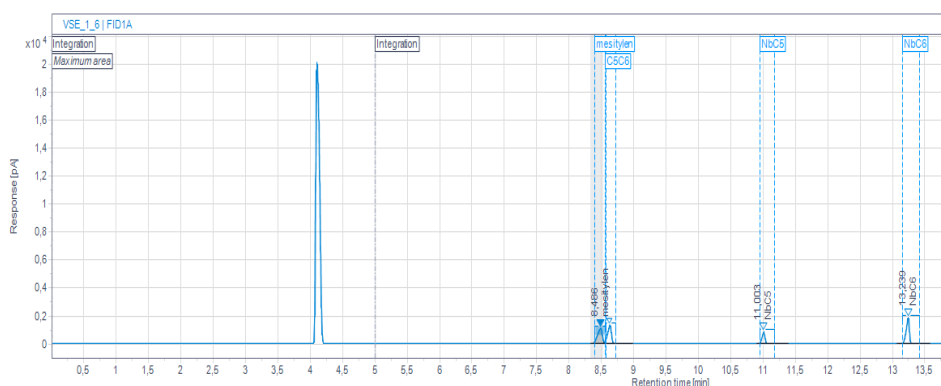
Po dosazení rovnice 4 do rovnice 1 a po následných úpravách, získáváme rovnici 5, ze které je patrné, že pro výpočet konverze výchozí látky potřebujeme znát pouze plochy pík výchozí látky a vnitřního standardu na počátku reakce a v jejím průběhu.

$$X_A = \frac{\frac{A_{A0}}{A_{st0}} - \frac{A_A}{A_{st}}}{\frac{A_{A0}}{A_{st0}}} \quad (5)$$

V rovnici 5 parametr A_{A0} označuje plochu píku výchozí látky na počátku reakce, A_{st0} je plocha píku vnitřního standardu na počátku reakce, A_A značí plochu píku výchozí látky v průběhu chemické reakce a A_{st} označuje plochu píku vnitřního standardu v průběhu reakce.

Na obrázku 13 je znázorněn chromatogram, na němž jsou znázorněny píky všech složek přítomných v reakční směsi na počátku chemické reakce. První a nejintenzivnější pík přísluší rozpouštědлу – acetonitrilu (ACN), následující pík odpovídá vnitřnímu

standardu – mesitylenu (MES). Poté následují substráty – první je 3a,4,7,7a-tetrahydroinden (C5C6), poté tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5) a nakonec tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6).



Obrázek 13: Chromatogram všech reakčních složek přítomných v reakční směsi na počátku chemické reakce

V tabulce 13 jsou seřazeny složky reakční směsi vzestupně podle svých retenčních časů (RT).

Tabulka 13: Identifikace látek podle jejich retenčních časů

Eluovaná látka	RT [min]
Acetonitril (ACN)	4,18
Mesitylen (MES)	8,50
3a,4,7,7a-tetrahydroinden (C5C6)	8,65
Tricyklo[5.2.1.0 ^{2,6}]dek-4-en (NbC5)	11,06
Tricyklo[6.2.1.0 ^{2,7}]undeka-4-en (NbC6)	13,24

3.6. Identifikace produktů pomocí GC/MS

Vzorky pro analýzu produktů pomocí GC/MS byly připraveny ze vzorků odebraných po 24 hodinách (výsledný vzorek byl 10x zředěný). Do vialky bylo napipetováno 150 μ l vzorku po 24 hodinách a 1,5 ml acetonitrilu.

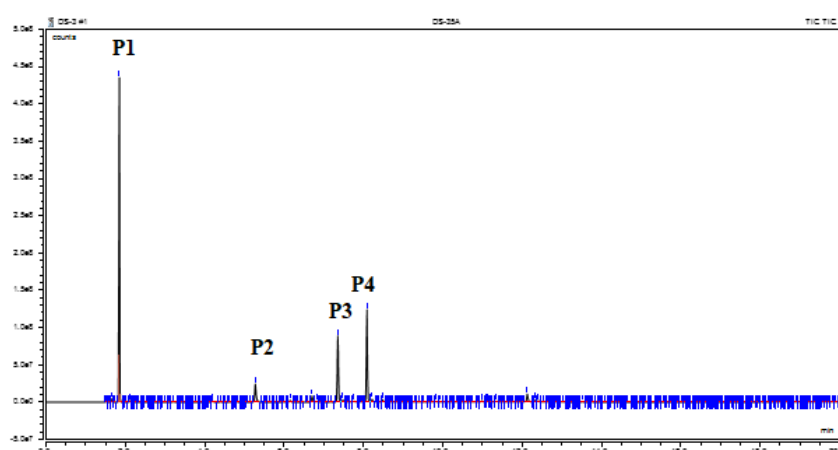
Vzorky byly změřeny na plynovém chromatografu Thermo Scientific, Trace 1310 s hmotnostním quadrupolovým spektrometrem Thermo Scientific ISQ CT. V přístroji byla použita kolona TG-SQC. Měření proběhlo za následujících podmínek:

- Délka kolony: 15 m
- Průměr kolony: 0,25 μm
- Nastříkovaný objem: 1 μl
- Teplota injektoru: 250 °C
- Split flow: 150 ml/min
- Split: 100 : 1
- Teplota iontového zdroje: 250 °C
- Způsob ionizace: EI
- Teplotní program kolony, viz tabulka 14

Tabulka 14: Teplotní program kolony TG-SQC

	Nárůst teploty [°C/min]	Teplota [°C]	Doba setrvání [min]
Počátek	0	90	4
Rampa 1	10	240	1

Na obrázku 14 je zachyceno spektrum získané pomocí plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem. Konkrétně se jedná o vzorek odebraný po 24 hodinách u experimentu 14, substrát: tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5), katalyzátor: TS-1/Mezo, rozpouštědlo: acetonitril, teplota: 80 °C, množství peroxidu vodíku: S/H₂O₂ = 0,4. Na chromatogramu jsou označeny jednotlivé píky jako P1 – P4.



Obrázek 14: Chromatogram získaný pomocí GC/MS

4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Tato část se zaměřuje na sledování vlivu parametrů, jako jsou teplota, poměr reakčních složek nebo volba katalyzátoru na průběh sledované katalyzované reakce objemných molekul s 30% peroxidem vodíku jako oxidačním činidlem. Sledovanou reakcí byla přeměna objemných substrátů tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5), tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6) a 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6). Byly použity a sledovány rozdílné titanosilikátové struktury s titanem jako centrem katalytické aktivity, a to především více otevřené formy ve srovnání s klasickou mikroporézní TS-1 (Ti-MFI). Produkty reakce byly identifikovány pomocí plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem.

4.1. Charakterizace použitých katalyzátorů

V této části je charakterizována struktura a vlastnosti použitých katalyzátorů. Většina experimentálních dat související s charakterizací získaných katalyzátorů byla stanovena ve spolupráci VŠB-TUO s CUCAM centrem Univerzity Karlovy v Praze.

Důležité vlastnosti použitých katalyzátorů (molární poměr Si/Ti ve výsledném materiálu, velikost specifického povrchu – metodou BET, celkový objem pórů – V_{tot} a objem mikropórů – V_{mikro}) jsou shrnuty níže, katalyzátory byly srovnány pomocí rentgenové difrakční analýzy a texturní vlastnosti byly určeny z absorpčních izoterem dusíku. Morfologie byla studována pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu.

V tabulce 15 jsou shrnuty texturní vlastnosti titanosilikátových materiálů. Jednotlivé katalyzátory se odlišují obsahem titanu (molární poměr Si/Ti). Snahou bylo sledovat katalyzátory se srovnatelným obsahem titanu ve struktuře, případně se srovnatelným obsahem titanu v prekurzorech a v závislosti na něm sledovat katalytickou aktivitu. Nejvyšší obsah titanu má ze zeolitových struktur TS-1/PilTi (křemíkem a titanem pilířovaná forma) s Si/Ti = 20. Molární poměr Si/Ti je snížen dodatečným přídavkem titanu v průběhu pilířování vrstevnaté formy katalyzátoru. V případě TS-1/PilSi (křemíkem pilířovaná forma) je molární poměr Si/Ti navýšen (Si/Ti = 68) z důvodu dodatečného přídavku SiO₂ v pilířích. Nejnižší obsah titanu obsahuje katalyzátor Ti-MCM-36, kde je molární poměr Si/Ti = 94, jedná se o pilířovanou strukturu a mezivrstevní prostor je vyplněn pilíři z SiO₂. V ostatních případech (TS-1, TS-1/Mezo, TS-1/Lam a nanosponge) jsou molární poměry mezi křemíkem a titanem srovnatelné. Mezoporézní molekulové síto

Ti-SBA-15 má nejnižší molární poměr Si/Ti = 10. Post syntézní modifikací (impregnací) SBA-15 zdrojem titanu je získán materiál s vrstvami TiO₂ na povrchu mezopórů.

Velikost specifického povrchu (viz tabulka 15) byla stanovena metodou BET. Oproti klasické a mezoporézní formě katalyzátoru TS-1 (460 a 465 m²/g) lze vysledovat zvýšení specifického povrchu u vrstevnatých struktur: TS-1/Lam (517 m²/g), TS-1/PiliSi (592 m²/g), TS-1/PiliTi (634 m²/g) a Ti-MCM-36 (615 m²/g). Nanosponge a Ti-SBA-15 mají velikost specifického povrchu srovnatelnou s lamelární formou (544 a 517 m²/g).

Uvedené katalyzátory mají srovnatelný objem mikropórů (V_{mikro}), průměrná hodnota činí 0,103 cm³/g (tabulka 15). TS-1 má nejmenší celkový objem pórů, V_{tot} je 0,148 cm³/g, což je dáno povahou mikroporézní struktury (viz obrázek 15). Zavedení mezopórů do struktury souvisí se zvýšením celkového objemu pórů (obrázek 15). Srovnatelné hodnoty celkového objemu pórů mají TS-1/Mezo (0,345 cm³/g), TS-1/PiliTi (0,368 cm³/g) a TS-1/PiliSi (0,395 cm³/g), kdy jde o modifikace struktury TS-1 pilířováním nebo zavedením dalšího stupně porozity. Vyšší celkový objem pórů má TS-1/Lam (0,452 cm³/g), způsobený přítomností mezopórů v důsledku nahodilého seskupení lamel (tzv. „house of cards“) a Ti-MCM-36 (0,489 cm³/g), pilířovaná forma ze skupiny materiálů typu MWW. Nejvyšší hodnoty celkového objemu pórů vykazují nanosponge (0,737 cm³/g) a Ti-SBA-15 (517 cm³/g), danou velikostí vzniklých mezopórů.

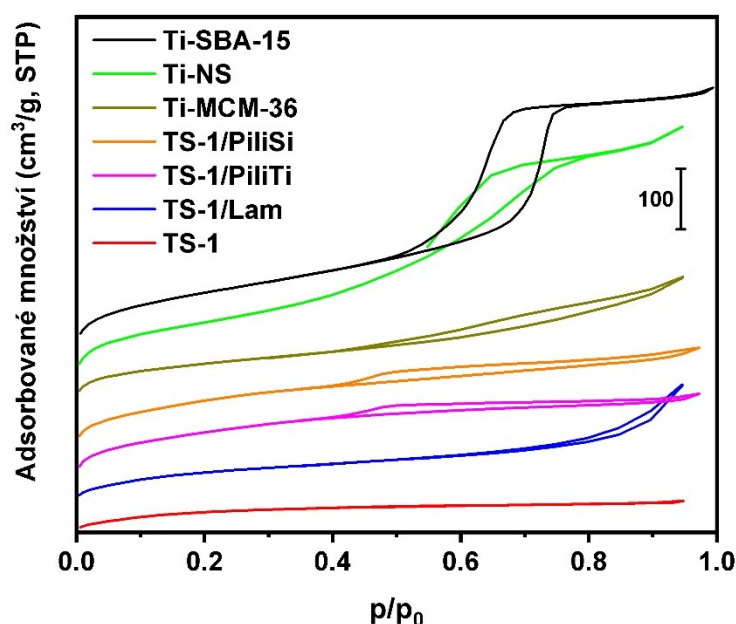
Tabulka 15: Zvolené vlastnosti testovaných katalyzátorů

Katalyzátor	Si/Ti	BET [m ² /g]	V_{tot} [cm ³ /g]	V_{mikro} [cm ³ /g]
TS-1	49	460	0,148	0,121
TS-1/Mezo	40	465	0,345	0,100
TS-1/Lam	36	517	0,452	0,125
TS-1/PiliTi	20	634	0,368	0,101
TS-1/PiliSi	68	592	0,395	0,084
Ti-NS	50	544	0,737	0,111
Ti-MCM-36	94	615	0,489	0,159
Ti-SBA-15	10	517	0,735	0,020

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/Lam – lamelární struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát

(**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, Si/Ti – molární poměr mezi křemíkem a titanem, BET – specifický povrch, V_{tot} – celkový objem pórů, V_{mikro} – celkový objem mikropórů

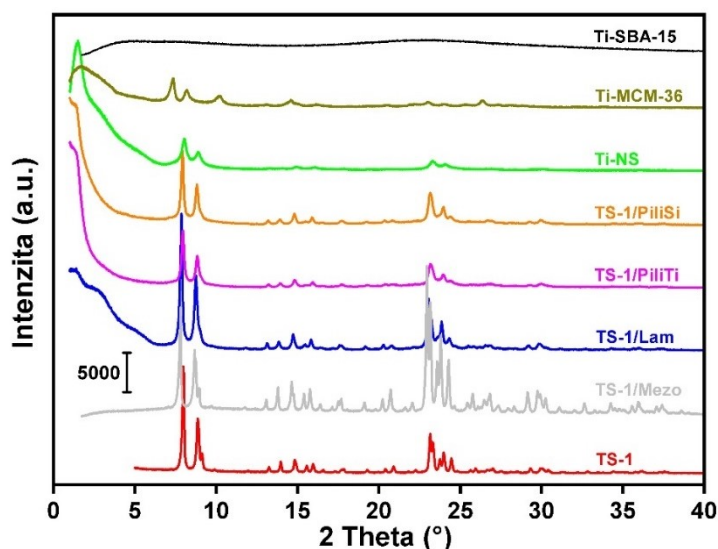
Na obrázku 15 jsou zachyceny sorpční izotermny použitých katalyzátorů. Struktura TS-1 vykazuje adsorpční izotermu prvního druhu, která je charakteristická pro mikroporézní materiály. U ostatních struktur jsou přítomny hysterezní smyčky, které svědčí o přítomnosti mezopórů ve struktuře. Jedná se o izotermny čtvrtého druhu, pro něž je charakteristická právě hysterezní smyčka [113].



Obrázek 15: Sorpční izotermny použitých katalyzátorů: TS-1 (červeně), TS-1/Lam (modře), TS-1/PiliTi (růžově), TS-1/PiliSi (oranžově), Ti-NS (zeleně), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě); jednotlivé izotermny jsou pro přehlednost vertikálně posunuty o hodnotu 50 cm³/g

Na obrázku 16 jsou difrakční záznamy použitých materiálů. Běžný katalyzátor TS-1 vykazuje difrakční záznam charakteristický pro materiály se strukturou **MFI**. Difrakční záznam charakteristický pro krystalickou **MFI** strukturu má také mezoporézní forma TS-1 (TS-1/Mezo). V případě lamelární formy (TS-1/Lam) došlo k rozšíření píků v důsledku nahodilého uspořádání vrstev (tzv. struktura „house of cards“). U pilířovaných struktur (TS-1/PiliSi a TS-1/PiliTi) se v oblasti nízkých difrakčních úhlů ($2\theta = 1,6^\circ$, $d = 5,5$ nm) vyskytuje silná difrakce svědčící o pravidelném uspořádání vrstev. To je způsobeno pilíři v mezivrstvích, které brání zhroucení vrstev. Tloušťka vrstev TS-1 je přibližně 2 nm, v mezivrstvích vznikají mezopóry o velikosti přibližně 3,5 nm. Ti-nanosponge má stěny tvořeny **MFI** strukturou, proto u něj lze vysledovat difrakční záznam charakteristický

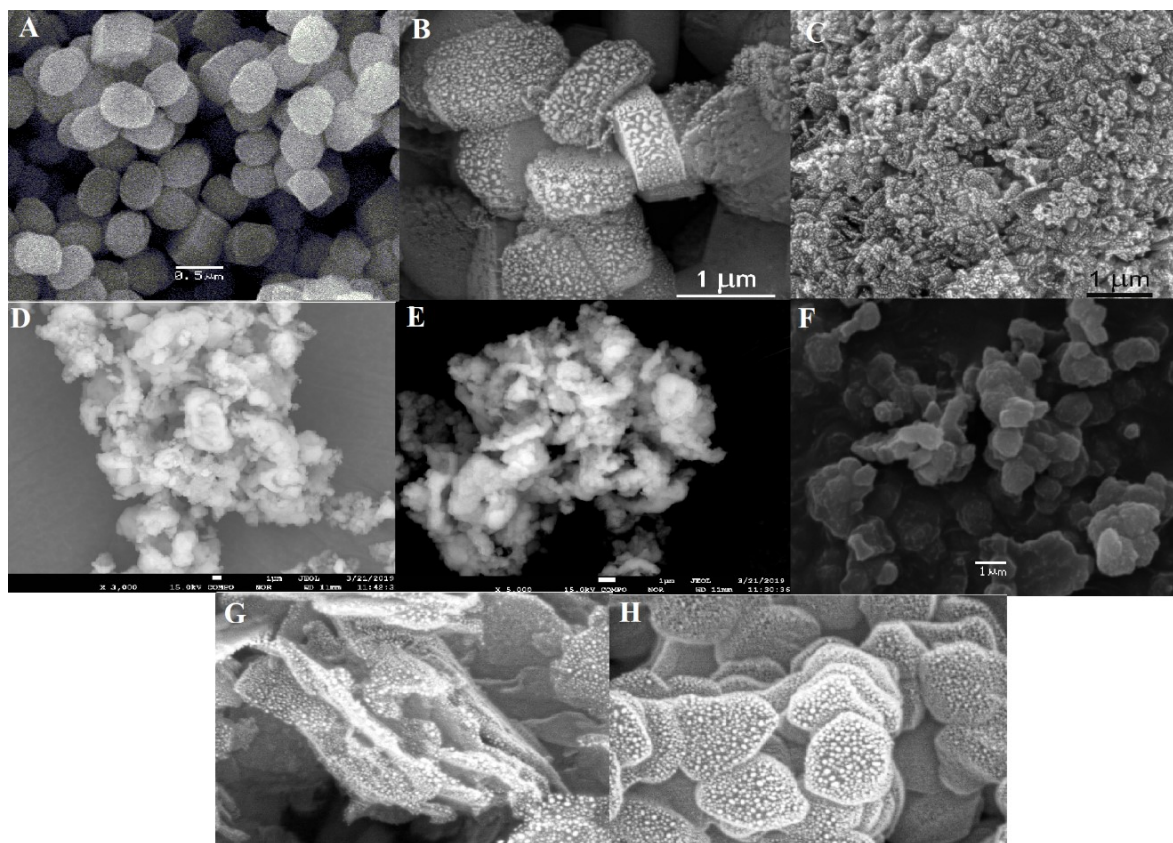
pro tuto strukturu. Zatímco mikroporézní **MFI** krystalizuje v podobě velkých krystalů, nanosponge vytváří drobné zploštělé shluky krystalků. V důsledku toho dochází k rozšíření difrakčních linií u vzorku nanosponge. U Ti-MCM-36 je k vidění difrakční záznam typický pro strukturu MCM-36 (struktura **MWW**). Navíc se v oblasti nízkých difrakčních úhlů ($2\theta = 1,7^\circ$, $d = 5,2$ nm) vyskytuje reflexe vypovídající o pravidelném uspořádání vrstev. Tloušťka vrstvy Ti-MCM-36 je přibližně 2,5 nm a velikost mezopórů vzniklých mezi vrstvami je přibližně 2,7 nm. Ti-SBA-15 se od zbývajících katalyzátorů svým difrakčním záznamem výrazně odlišuje, jelikož se jedná o amorfni mezoporézní molekulové síto vyznačující se pravidelnou strukturou na dlouhou vzdálenost, nejde o zeolit a typické pásy se měří v oblasti nízkých difrakčních úhlů (zde prezentace jeho amorfního charakteru). Pro Ti-SBA-15 je charakteristický výrazný pík v oblasti $2\theta = 0,8^\circ$, připisován odrazu od roviny (100) [114]. Naše vzorky byly měřeny v rozsahu úhlů $2\theta = 1-40^\circ$, proto tento pík není v záznamu patrný.



Obrázek 16: Difrakční záznamy použitých katalyzátorů: TS-1 (červeně), TS-1/Mezo (šedě), TS-1/Lam (modře), TS-1/PiliTi (růžově), TS-1/PiliSi (oranžově), Ti-NS (zeleně), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě)

Na obrázku 17 jsou zachyceny snímky jednotlivých titanosilikátových katalyzátorů. Na prvním snímku (obrázek 17A) je klasická forma katalyzátoru TS-1, která tvoří krystaly hexagonálního tvaru stejně jako TS-1/Mezo (obrázek 17B). TS-1 má na rozdíl od TS-1/Mezo hladký povrch. Jednotlivé krystaly jsou v obou případech propojeny minimálně. Velikost krystalů TS-1 je ve srovnání s TS-1/Mezo menší – 0,5 μm oproti 1,2 μm . U lamelární formy TS-1 (obrázek 17C) jsou jasně patrné jednotlivé lamely, které jsou nahodile uspořádány a navzájem propojeny. Obě pilířované formy (TS-1/PiliTi na snímku

17D a TS-1/PiliSi na snímku 17E) vytvářejí nepravidelné agregáty, jednotlivé vrstvy se spojují. Podobný vzhled vykazuje i nanosponge (obrázek 17F). Zde jsou jednotlivé částice spíše nepravidelného zploštělého tvaru vzájemně více propojené do větších agregátů. Ti-MCM-36 (obrázek 17G) je tvořen velmi tenkými lamelami umístěnými jedna na druhou, přičemž se od sebe jednotlivé vrstvy odlupují. Na posledním snímku (obrázek 17H) je Ti-SBA-15. Jeho krystaly mají tvary nepravidelných disků s velikostí přibližně 1 μm .



Obrázek 17: Snímky použitých titanosilikátových katalyzátorů získané pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu (A) klasická forma TS-1, (B) mezoporézní forma TS-1, (C) lamelární forma TS-1, (D) křemíkem a titanem pilířovaná forma TS-1, (E) křemíkem pilířovaná forma TS-1, (F) nanosponge, (G) Ti-MCM-36, (H) Ti-SBA-15

4.2. Vliv rozpouštědla

S ohledem na rozpustnost tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu (NbC5) byl jako rozpouštědlo zvolen acetonitril (ACN) a směs isopropylalkoholu (IPA), methanolu (MeOH) v poměru 1 : 1. Reakce byla testována na klasické formě TS-1 (TS-1), mezoporézní formě TS-1 (TS-1/Mezo) a na struktuře typu nanosponge (Ti-NS). Všechny reakce byly prováděny při hmotnostním poměru substrát/katalyzátor S/C = 12,2, molárním poměru substrát/peroxid vodíku S/H₂O₂ = 2, tedy bylo použito 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku

vzhledem k substrátu. Teplota reakční směsi byla 50 °C a poslední vzorek byl odebrán po 5 hodinách. Konverze dosažené po 5 hodinách jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Vliv rozpouštědla na konverzi molekuly NbC5

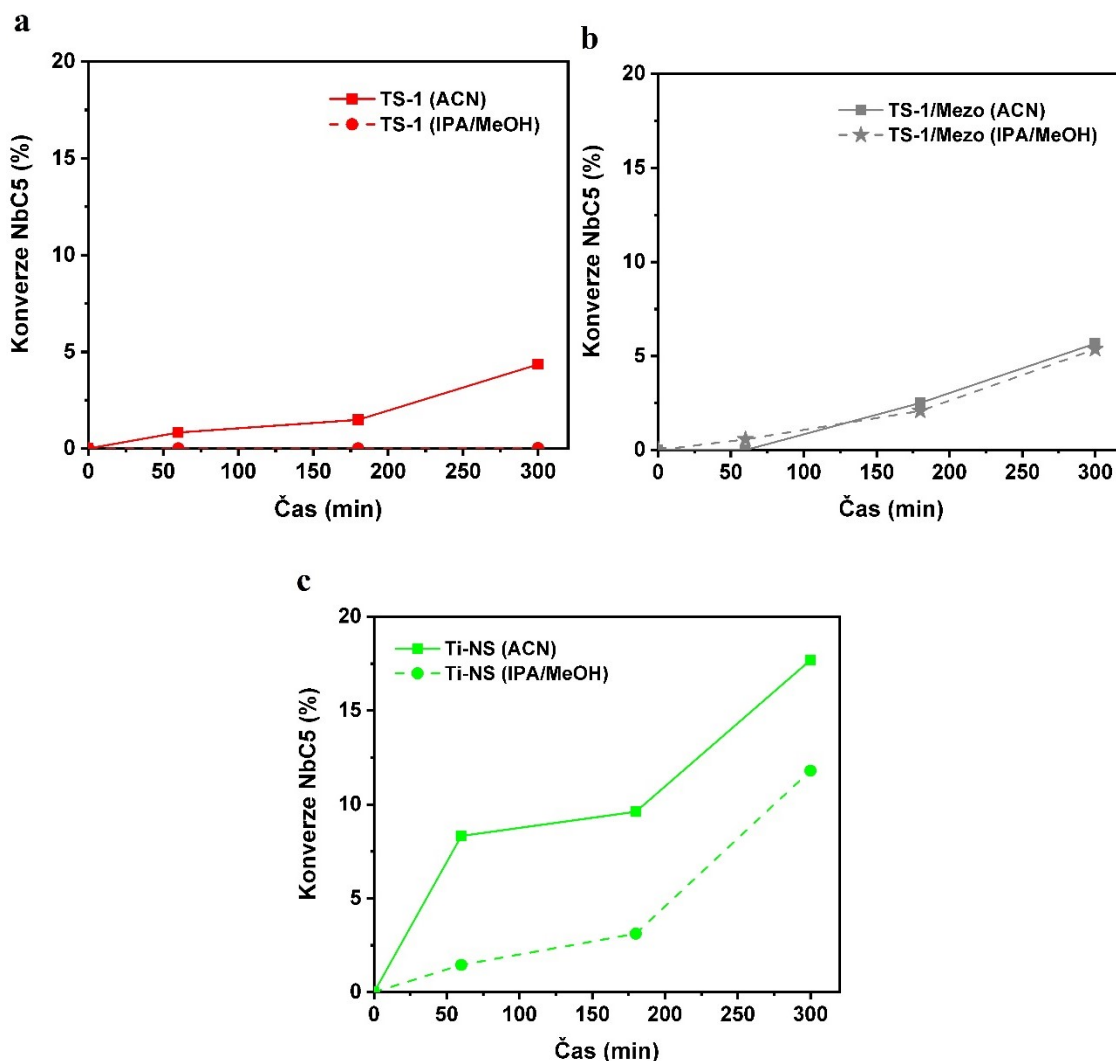
Experiment	Katalyzátor	Rozpouštědlo	Konverze NbC5 (5 h) [%]
EXP-1	TS-1	ACN	4
EXP-2	TS-1	IPA/MeOH	0
EXP-3	TS-1/Mezo	ACN	6
EXP-4	TS-1/Mezo	IPA/MeOH	5
EXP-5	Ti-NS	ACN	18
EXP-6	Ti-NS	IPA/MeOH	12

ACN – acetonitril, IPA/MeOH – směs isopropylalkoholu a methanolu v poměru 1 : 1, TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, Ti-NS – nanosponge, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en

Z konverzních křivek na obrázku 18 a konverzí uvedených v tabulce 16 je patrné, že reakce probíhala rychleji a bylo dosaženo vyšších konverzí NbC5 v případě použití acetonitrilu (ACN), než v případě směsi isopropylalkoholu a methanolu (IPA/MeOH). Z tohoto důvodu byl v dalších experimentech jako rozpouštědlo použit výhradně acetonitril.

V případě klasické formy mikroporézního katalyzátoru TS-1 (obrázek 18a) reakce v přítomnosti směsi isopropylalkoholu a methanolu (IPA/MeOH) neprobíhala vůbec. Když byl jako rozpouštědlo použit acetonitril, bylo po 300 minutách (5 hodin) dosaženo konverze sledované molekuly NbC5 4 %. Při použití mezoporézní formy TS-1/Mezo (obrázek 18b) byly průběh reakce i dosažená konverze NbC5 v přítomnosti obou rozpouštědel srovnatelné. S acetonitrem (ACN) bylo dosaženo konverze 6 % a se směsí isopropylalkoholu a methanolu dosažená konverze činila 5 %. Rozdíly mezi použitými rozpouštědly byly patrné v přítomnosti struktury typu nanosponge (obrázek 18c). V případě směsi isopropylalkoholu a methanolu bylo dosaženo konverze 12 % oproti situaci, kdy byl jako rozpouštědlo použit acetonitril, kdy bylo po 5 hodinách dosaženo konverze 18 %. Z průběhu konverzních křivek je patrné, že nebylo dosaženo plné konverze NbC5 (50 %) a reakce by pokračovala i po 5 hodinách, ale z hlediska posouzení vlivu

rozpouštědla je zvolený čas dostačující k tomu, aby se ukázalo rozpouštědlo vhodnější pro testovanou reakci.



Obrázek 18: Srovnání vlivu rozpouštědla na přeměnu tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu (NbC5) pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru TS-1 (a), TS-1/Mezo (b) a Ti-NS (c); acetonitril jako rozpouštědlo (ACN) – plná čára a směs isopropylalkoholu a methanolu (IPA/MeOH) – přerušovaná čára

4.3. Vliv přítomnosti katalyzátoru

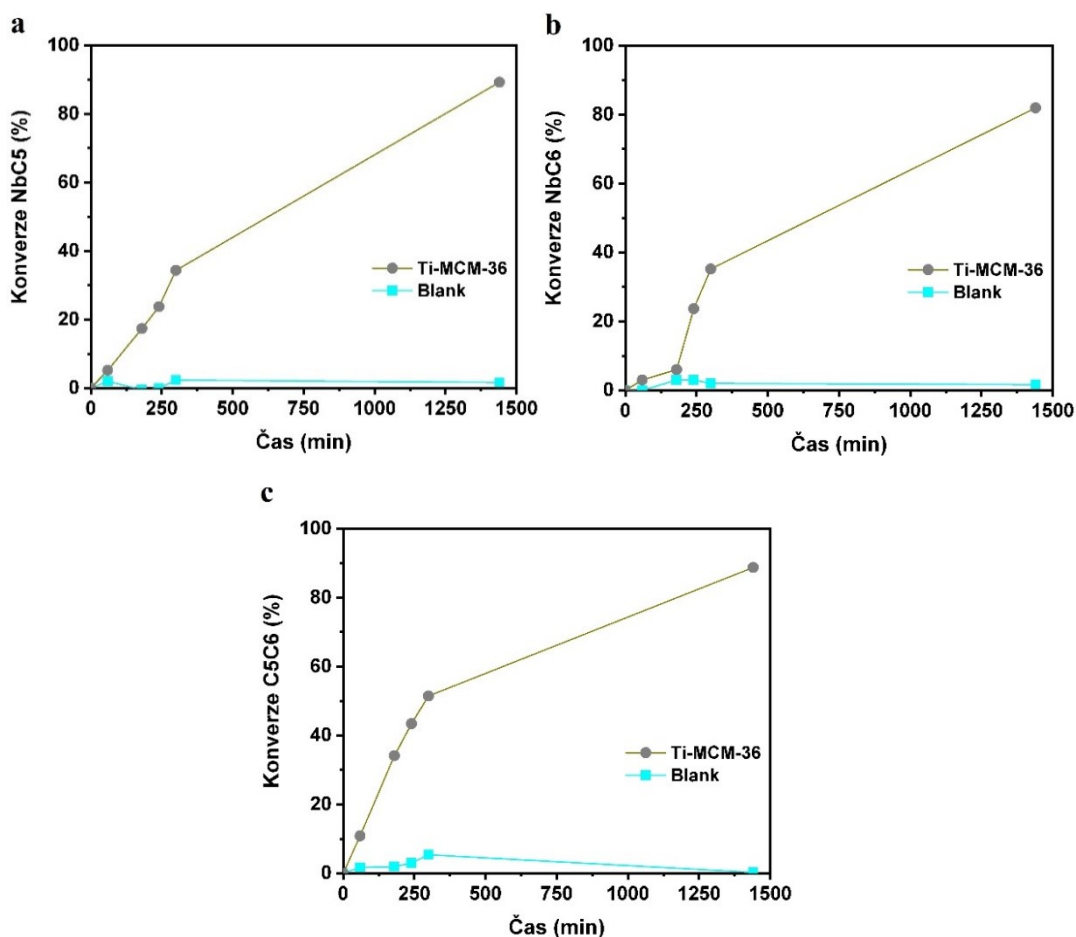
U všech výchozích látek (tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en a 3a,4,7,7a-tetrahydroinden) byl sledován vliv přítomnosti katalyzátoru na průběh reakce. Jako katalyzátor byl zvolen Ti-MCM-36, jelikož se jedná o katalyzátor s dostatečně otevřenou strukturou, díky čemuž lze předpokládat dostupnost titanových katalytických center. Reakce, která probíhala bez přítomnosti katalyzátoru, je označena jako tzv. blank. U všech substrátů byl molární poměr substrát/peroxid vodíku S/H₂O₂ = 2. Reakce probíhala za teploty 80 °C a byla ukončena po 24 hodinách. Konverze dosažené po 24 hodinách jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17: Vliv přítomnosti katalyzátoru

Exp.	VL	S/C	Katalyzátor	Konverze VL (24 h) [%]
EXP-7	NbC5	12,2	Ti-MCM-36	89
EXP-8	NbC5	-	Blank	2
EXP-9	NbC6	13,5	Ti-MCM-36	82
EXP-10	NbC6	-	Blank	2
EXP-11	C5C6	10,9	Ti-MCM-36	89
EXP-12	C5C6	-	Blank	0

VL – výchozí látka, S/C – hmotnostní poměr substrát/katalyzátor, Ti-MCM-36 – mezoporezní titanosilikát (**MWW**), blank – reakce bez katalyzátoru, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

Z průběhu konverzních křivek na obrázku 19 je patrné, že přítomnost katalyzátoru má vliv na průběh reakce. V případě nekatalyzované reakce (blank) nedochází téměř k žádné konverzi výchozí látky a výsledek je na úrovni chyby měření. V případě, kdy byl použit katalyzátor, konkrétně vrstevnatá struktura Ti-MCM-36, bylo po 24 hodinách dosaženo vysokých konverzí všech výchozích látek, konverze tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-enu (NbC5) byla 89 %, konverze tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6) byla 82 %, konverze 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6) činila po 24 hodinách 89 %.



Obrázek 19: Srovnání vlivu přítomnosti katalyzátoru na přeměnu NbC5 (a), NbC6 (b) a C5C6 (c) pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru Ti-MCM-36 (hnědě) nebo bez katalyzátoru (tyrkysově); NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

4.4. Vliv teploty

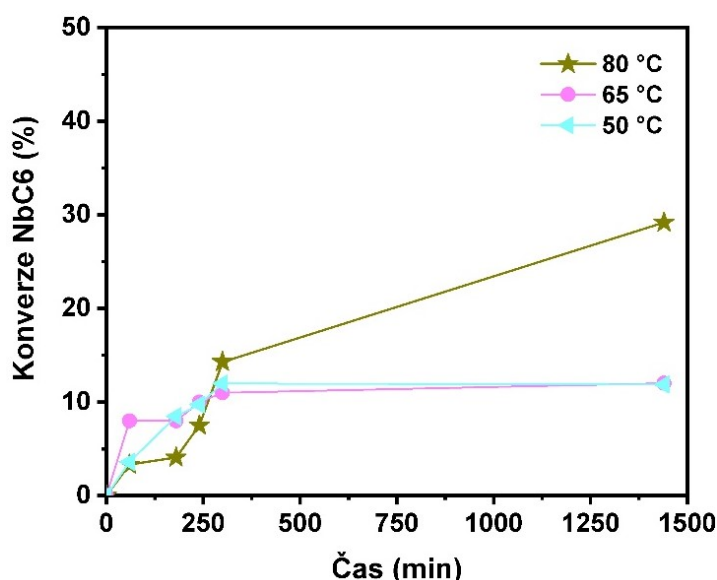
Vliv teploty na průběh reakce byl testován na katalyzátoru Ti-MCM-36 a na výchozí látce tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu (NbC6, nejobjemnější z molekul). Reakce byly prováděny při teplotách 50, 65 a 80 °C. Všechny experimenty byly prováděny při molárním poměru $S/H_2O_2 = 2$ (tzn. 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku vzhledem k výchozímu substrátu). Dosažené konverze NbC6 po 24 hodinách jsou k vidění v tabulce 18.

Tabulka 18: Vliv teploty na konverzi molekuly NbC6

Experiment	VL	Katalyzátor	Teplota [°C]	Konverze NbC6 (24 h) [%]
EXP-34	NbC6	Ti-MCM-36	50	12
EXP-35	NbC6	Ti-MCM-36	65	12
EXP-36	NbC6	Ti-MCM-36	80	29

Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en

Z průběhu konverzních křivek NbC6 na obrázku 20 je patrné, že při všech třech testovaných teplotách byly průběhy reakcí v prvních 300 minutách i dosažené konverze NbC6 srovnatelné, 12-15 % (při 0,5 ekv. peroxidu vodíku k substrátu, tedy maximální teoretické konverzi 50 %). Rozdíl je patrný ve výsledných konverzích NbC6 po 24 h, kdy v případě nižších teplot (50 a 65 °C) k dalšímu nárůstu konverze NbC6 nedocházelo, zatímco při vyšší teplotě (80 °C) bylo dosaženo výsledné konverze NbC6 29 %.



Obrázek 20: Srovnání vlivu teploty reakční směsi na přeměnu NbC6 pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru Ti-MCM-36; 50 °C (modře), 65 °C (růžově) a 80 °C (hnědě); NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en

4.5. Vliv přídavku rozdílného množství peroxidu vodíku

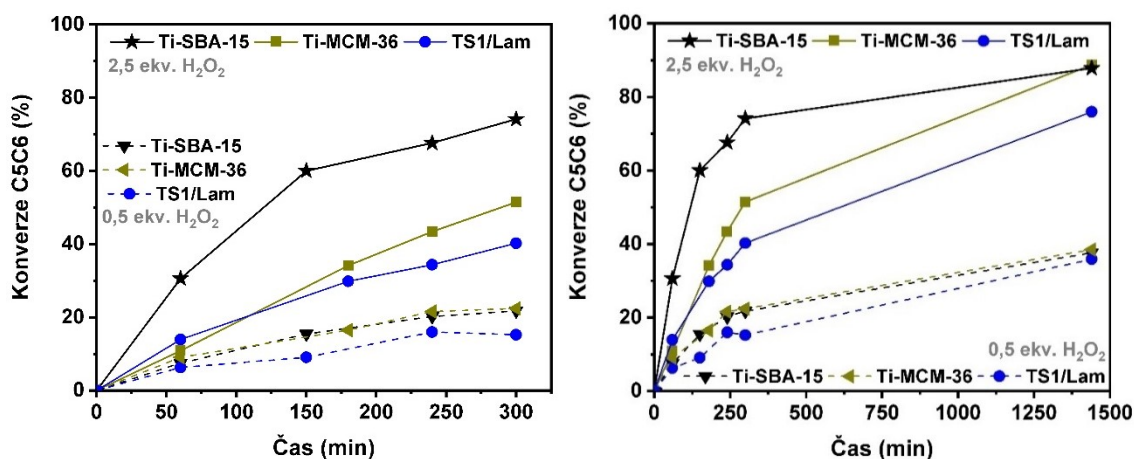
Reakce byly testovány na třech odlišných strukturách katalyzátoru, a to na vrstevnaté struktuře Ti-MCM-36, lamelární formě katalyzátoru TS-1 (TS-1/Lam) a na mezoporézním molekulovém sítu Ti-SBA-15. Jako výchozí látka byl zvolen 3a,4,7,7a-tetrahydroinden (C5C6, tedy nejmenší z testovaných molekul). V prvním případě bylo použito 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku vzhledem k výchozímu substrátu (tzn. $S/H_2O_2 = 2$), maximální možná konverze C5C6 je tedy 50 %. Ve druhém případě byl peroxid vodíku v nadbytku, bylo použito 2,5 ekvivalentu H_2O_2 vzhledem k C5C6 (tzn. $S/H_2O_2 = 0,4$). Výsledky konverzí C5C6 za rozdílného množství peroxidu vodíku jsou shrnuty v tabulce 19.

Tabulka 19: Vliv množství oxidačního činidla na konverzi C5C6

Experiment	VL	S/H ₂ O ₂	Katalyzátor	Konverze C5C6 (24 h) [%]
EXP-37	C5C6	2	Ti-MCM-36	38
EXP-11	C5C6	0,4	Ti-MCM-36	89
EXP-38	C5C6	2	Ti-SBA-15	38
EXP-33	C5C6	0,4	Ti-SBA-15	88
EXP-39	C5C6	2	TS-1/Lam	36
EXP-32	C5C6	0,4	TS-1/Lam	76

VL – výchozí látka, S/H₂O₂ – molární poměr substrát/peroxid vodíku, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

Na obrázku 21 je zachycen průběh konverzí C5C6 při použití 0,5 (přerušovaná čára) a 2,5 (plná čára) ekvivalentu peroxidu vodíku. V případě použití 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku byla se všemi typy katalyzátoru po 24 hodinách dosažena srovnatelná konverze, a to 36-38 % (z možných 50 %). V případě, kdy byl peroxid vodíku v nadbytku, byly více patrné rozdíly mezi jednotlivými typy katalyzátorů. TS-1/Lam a Ti-MCM-36 vykazovaly v prvních 300 minutách podobný průběh reakce, který byl ale pomalejší ve srovnání s katalyzátorem Ti-SBA-15. V případě TS-1/Lam byla dosažena konverze C5C6 po 24 hodinách 76 %, zatímco s Ti-MCM-36 a Ti-SBA-15 byly výsledné konverze C5C6 89 a 88 %.



Obrázek 21: Srovnání vlivu množství peroxidu vodíku na přeměnu C5C6 (3a,4,7,7a-tetrahydroinden); 0,5 ekvivalentu (přerušovaná čára), 2,5 ekvivalentu (plná čára); TS-1/Lam (modře), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě); vlevo – detail průběhu reakce po dobu 5 h, vpravo – průběh reakce po 24 h; C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

V případě, kdy bylo použito pouze 0,5 ekvivalentu H_2O_2 vzhledem k substrátu, vznikalo více produktů než v případě 2,5 ekvivalentu H_2O_2 . Lze předpokládat, že v nadbytku peroxidu vodíku budou podpořeny spíše oxidační reakce, zatímco v jeho nedostatku bude docházet přednostně k izomerním změnám. U katalyzátoru TS-1/Lam došlo k poklesu produktů z 10 (0,5 ekv.) na 6 (2,5 ekv.), u Ti-MCM-36 došlo ke snížení z 13 na 11 produktů a u Ti-SBA-15 došlo k největšímu poklesu počtu produktů z 15 na 7.

V tabulce 20 je shrnutí nejvíce se vyskytujících produktů, označených jako P1-P4. V případě molekuly C5C6 je reakce velmi neselektivní, jedná se především o strukturní izomery, jejichž identifikace v takovém počtu, je velmi nesnadná. Proto se jedná o zjednodušené přiblížení, uvedené hodnoty jsou pro zjednodušení přepočteny pouze na čtyři sledované produkty. V případě použití 0,5 ekv. peroxidu vodíku lze sledovat rozdíly u katalyzátoru Ti-SBA-15, kdy po 300 minutách byly selektivity ke všem čtyřem produktům srovnatelné a teprve po 24 hodinách byly v nadbytku produkty P3 a P4. Zatímco s Ti-MCM-36 jako katalyzátorem vznikaly v prvních 5 hodinách přednostně produkty P2 a P1, ale po 24 hodinách byly selektivity k produktům P1-P4 srovnatelné. Katalyzátor TS-1/Lam podporoval po 300 minut tvorbu produktů P2 a P3, zatímco po 24 hodinách došlo ke srovnání selektivit k produktům P2-P4. Při použití peroxidu vodíku v nadbytku ($S/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,4$) lze opět sledovat odlišné chování v případě struktury Ti-SBA-15, která měla po celou dobu reakce velkou selektivitu k produktu P3. TS-1/Lam měl v prvních 5 hodin reakce nejvyšší selektivitu k produktu P3, ale po 24 hodinách se zvýšila selektivita k produktu P1 a P3 byl druhým hlavním produktem. Jako nejméně selektivní katalyzátor se ukázala struktura Ti-MCM-36, která vykazovala po 300 minut srovnatelné selektivity ke všem čtyřem produktům a teprve po 24 hodinách se projevila zvýšená selektivita k produktu P1. Z těchto výsledků je patrné, že nejen rozdílné množství peroxidu vodíku, ale i samotná struktura katalyzátoru ovlivňuje vznik a rozložení produktů v reakční směsi.

Tabulka 20: Přehled produktů vzniklých reakcí C5C6 v závislosti na množství H₂O₂

S/H ₂ O ₂	Katalyzátor	5 h				24 h			
		SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄	SP ₁	SP ₂	SP ₃	SP ₄
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
2	Ti-MCM-36	35	39	12	39	14	26	1226	20
0,4	Ti-MCM-36	25	25	32	17	45	21	19	15
2	Ti-SBA-15	26	26	24	23	8	7	44	41
0,4	Ti-SBA-15	13	14	42	12	19	13	42	14
2	TS-1/Lam	17	33	38	13	15	31	27	27
0,4	TS-1/Lam	22	16	46	16	41	11	30	19

S/H₂O₂ – molární poměr substrát/peroxid vodíku, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (MWW), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, SP₁ – selektivita k produktu 1, SP₂ – selektivita k produktu 2, SP₃ – selektivita k produktu 3, SP₄ – selektivita k produktu 4, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

4.6. Vliv struktury katalyzátoru

Jak bylo uvedeno výše, klíčovým parametrem, který má vliv na průběh katalyzované reakce, je struktura použitého katalyzátoru. Jako katalyzátory byly zvoleny rozdílné materiály, které ve své struktuře obsahují titan jako centrum katalytické aktivity. U klasické formy TS-1, která obsahuje ve své struktuře výhradně mikropóry (viz tabulka 15) a je výborným katalyzátorem v reakcích menších molekul s peroxidem vodíku, lze očekávat velmi nízkou katalytickou aktivitu s objemnými molekulami. Důvodem je umístění katalyticky aktivních center titanu v mikropórech a tedy zanedbatelným obsahem těchto center na vnějším povrchu. Zvolené objemné molekuly z prostorových důvodů nebudou reagovat v mikropórech a lze tak sledovat vliv a přítomnost katalyticky aktivních center ve složitějších strukturách katalyzátorů obsahujících další typ pórovitosti (porozity). Jedná se o rozdílné strukturní modifikace titanosilikátu-1 (mezoporézní forma TS-1, lamelární forma TS-1, křemíkem pilířovaná forma TS-1 a křemíkem a titanem pilířovaná forma TS-1), hierarchickou strukturu typu nanosponge, vrstevnatý zeolit Ti-MCM-36 ze skupiny MWW a mezoporézní molekulové síto Ti-SBA-15. Tři výchozí objemné molekuly – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]deka-4-en (NbC5), tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6, nejobjemnější molekula) a 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6, nejméně objemná molekula) – byly testovány v reakci pro sledování vlivu struktury daných katalyzátorů. Experimenty byly prováděny při teplotě 80 °C a molárním poměru substrát/peroxid vodíku (S/H₂O₂) = 0,4, tzn. bylo použito 2,5 ekvivalentu peroxidu vodíku. Průběh reakce byl sledován po dobu

300 minut a za 24 hodin, dosažené konverze jsou v tabulkách 21 (NbC5), 22 (NbC6) a 23 (C5C6).

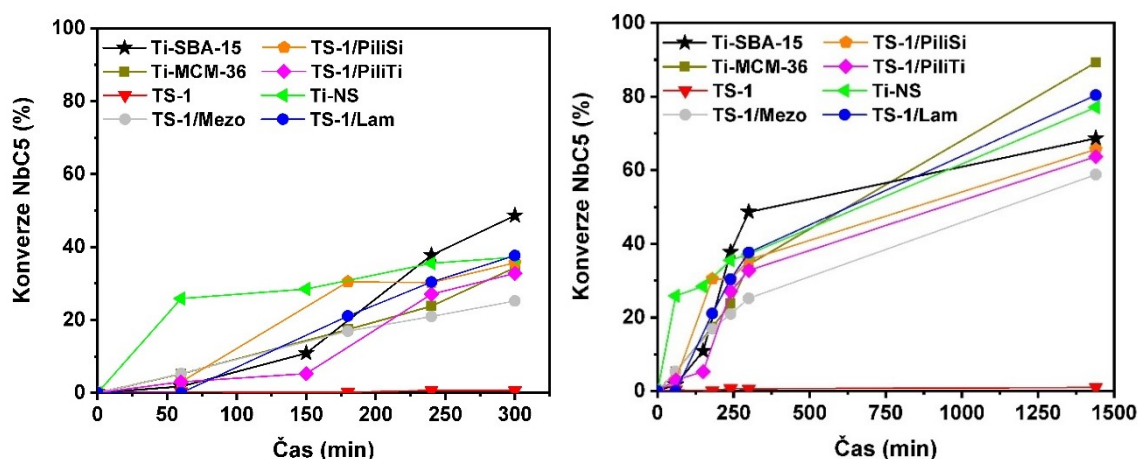
Z grafu na obrázku 22 a z konverzí NbC5 uvedených v tabulce 21 je patrné, že v přítomnosti klasické formy katalyzátoru TS-1 (červeně) reakce neprobíhala, po 24 hodinách byla konverze NbC5 1 %. Srovnatelné průběhy konverzních křivek i totožné konverze NbC5 po 5 i 24 hodinách lze vysledovat u pilířovaných forem TS-1, tedy u katalyzátorů TS-1/PiliSi (oranžově) a TS-1/PiliTi (růžově), kdy v obou případech byla po 24 hodinách dosažena konverze NbC5 okolo 65 %. Nižší konverzi po 24 hodinách (59 %) a pozvolnější průběh reakce lze sledovat u mezoporézní formy katalyzátoru TS-1 (šedě), konverze NbC5 byla od počátku reakce lineární. Při použití Ti-SBA-15 (černě) probíhala reakce zejména v prvních 5 hodinách, kdy konverze NbC5 činila 49 %. Následně reakce probíhala už jen pozvolna ve srovnání s ostatními strukturami. Došlo k nárůstu konverze výchozí látky z 49 na 69 %, což je hodnota srovnatelná s hodnotami dosaženými v případě použití pilířovaných forem TS-1. U katalyzátoru Ti-NS (zeleně) došlo ke skokovému nárůstu konverze už po 60 minutách, ale pak se konverze výchozí látky v průběhu reakce výrazně neměnila, dosáhla podobné hodnoty jako v případě katalyzátorů Ti-MCM-36, TS-1/PiliSi, TS-1/Lam a TS-1/PiliTi, přibližně 35 %. Po 24 hodinách byla konverze výchozí látky s použitím Ti-NS jako katalyzátoru 77 %. Podobné hodnoty konverzí výchozí látky po 5 i 24 hodinách jsou k vidění u TS-1/Lam (modře), ale v případě tohoto katalyzátoru byl nástup reakce pomalejší. Nejvyšší konverze NbC5 po 24 hodinách (89 %) byla získána za použití vrstevnatého katalyzátoru Ti-MCM-36. K vysokému nárůstu konverze došlo až po první fázi reakce (prvních 5 hodin), kdy došlo k navýšení konverze NbC5 z hodnoty 34 % na 89 %.

Tabulka 21: Vliv struktury katalyzátoru na výsledné konverze NbC5 po 5 a 24 hodinách

Experiment	Katalyzátor	Konverze NbC5 (5 h) [%]	Konverze NbC5 (24 h) [%]
EXP-13	TS-1	1	1
EXP-14	TS-1/Mezo	25	59
EXP-15	TS-1/PiliSi	36	66
EXP-16	TS-1/PiliTi	33	64
EXP-17	Ti-NS	36	77
EXP-18	TS-1/Lam	38	80

Experiment	Katalyzátor	Konverze NbC5 (5 h) [%]	Konverze NbC5 (24 h) [%]
EXP-7	Ti-MCM-36	34	89
EXP-19	Ti-SBA-15	49	69

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en



Obrázek 22: Srovnání vlivu struktury katalyzátoru na přeměnu NbC5 pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru TS-1 (červeně), TS-1/Mezo (šedě), TS-1/Lam (modře), TS-1/PiliTi (růžově), TS-1/PiliSi (oranžově), Ti-NS (zeleně), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě); vlevo – detail průběhu reakce po dobu 5 h, vpravo – průběh reakce po 24 h; NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en

Na obrázku 23 a v tabulce 22 jsou uvedeny dosažené konverze a průběhy konverzních křivek v případě použití NbC6 jako výchozí látky. S klasickou formou TS-1 (červeně) byl průběh reakce pozvolný a dosažená konverze NbC6 po 24 hodinách nebyla vyšší než 6 %. V případě katalyzátoru Ti-SBA-15 (černě) činila maximální dosažená konverze NbC6 po 24 hodinách 46 %, podobně jako u TS-1/Mezo (49 %, šedě) a Ti-NS (54 %, zeleně). Tyto tři katalyzátory se lišily průběhem reakce v prvních 5 hodinách, kdy s katalyzátorem Ti-SBA-15 došlo ke skokovému navýšení konverze NbC6 už po 60 minutách a poté se konverze pomalu navyšovala na hodnotu 30 % (podobný průběh v 300 minutách projevil také katalyzátor TS-1/PiliTi). U struktury Ti-NS docházelo po celých 5 hodin k rovnoměrnému navyšování konverze až na hodnotu 26 %. Při použití struktury TS-1/Mezo měla konverze výchozí látky po 5 hodinách hodnotu 38 %, poté došlo pouze k jejímu mírnému navýšení na hodnotu 49 %. U TS-1/PiliSi (oranžově) je k vidění

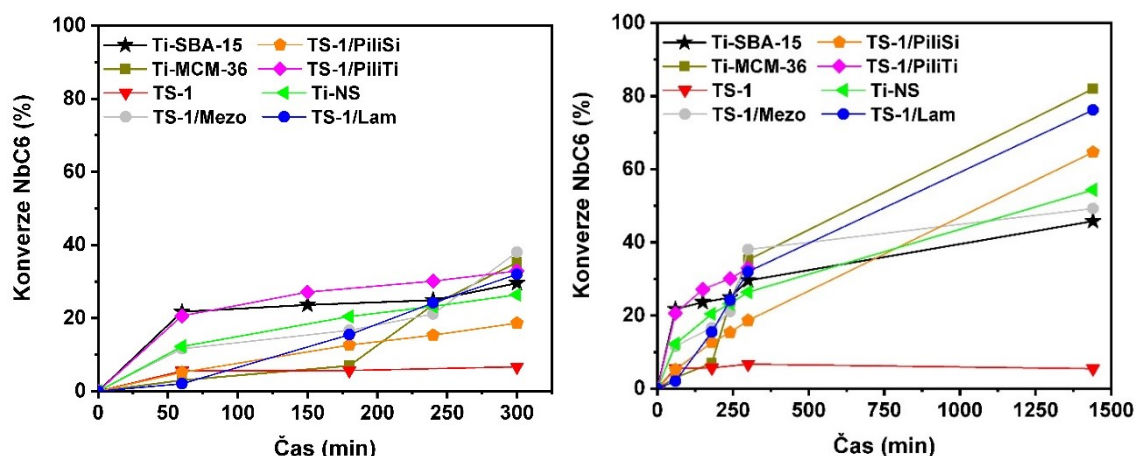
pozvolný lineární nárůst konverze NbC6 po celou dobu reakce, po 5 hodinách byla dosažena konverze NbC6 19 % a po 24 hodinách 65 %. Nejvyšší konverze byly získány při použití Ti-MCM-36 (hnědě) a TS-1/Lam (modře), hodnoty maximální konverze při použití těchto katalyzátorů byly 82 a 76 %.

Tabulka 22: Vliv struktury katalyzátoru na výsledné konverze NbC6 po 5 a 24 hodinách

Experiment	Katalyzátor	Konverze NbC6 (5 h) [%]	Konverze NbC6 (24 h) [%]
EXP-20	TS-1	5	6
EXP-21	TS-1/Mezo	38	49
EXP-22	TS-1/PiliSi	19	65
EXP-23	TS-1/PiliTi	33	33*
EXP-24	Ti-NS	26	54
EXP-25	TS-1/Lam	32	76
EXP-9	Ti-MCM-36	35	82
EXP-26	Ti-SBA-15	30	46

* Experiment trval pouze 5 hodin

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (MWW), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en



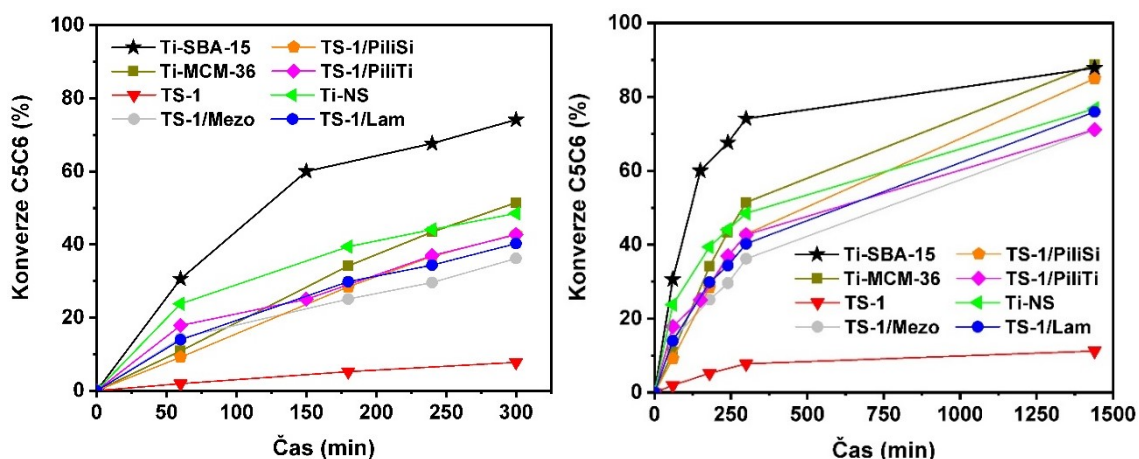
Obrázek 23: Srovnání vlivu struktury katalyzátoru na přeměnu NbC6 pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru TS-1 (červeně), TS-1/Mezo (šedě), TS-1/Lam (modře), TS-1/PiliTi (ružově), TS-1/PiliSi (oranžově), Ti-NS (zeleně), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě); vlevo – detail průběhu reakce po dobu 5 h, vpravo – průběh reakce po 24 h; NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en

V tabulce 23 jsou k vidění maximální dosažené konverze C5C6 po 5 a 24 hodinách. Konverzní křivky jsou na obrázku 24 a je z nich patrné, že klasická forma katalyzátoru TS-1 (červeně) není vhodná ani pro méně objemné substráty jako je C5C6. Po 24 hodinách bylo dosaženo konverze C5C6 11 % (při použití zbývajících struktur, s lepší dostupností katalytických center, byly v rozmezí 70-90 %). Nejvyšších konverzí C5C6 bylo dosaženo po 24 hodinách s katalyzátory Ti-SBA-15 (88 %, černě), Ti-MCM-36 (89 %, hnědě) a TS-1/PiliSi (85 %, oranžově). Nižších konverzí C5C6 po 24 hodinách bylo dosaženo se strukturami Ti-NS (77 %, zeleně), TS-1/PiliTi (71 %, růžově) a TS-1/Lam (76 %, modře). K výrazně nejvyšší konverzi výchozí látky po 5 hodinách došlo při použití Ti-SBA-15 (74 %), kdy došlo k rychlé reakci hned po přidání oxidačního činidla. Při použití zbývajících katalyzátorů měly reakce v prvních 5 hodinách obdobný průběh (s výjimkou TS-1), lišily se dosaženými konverzemi C5C6. Vyšších konverzí C5C6 bylo dosaženo s Ti-MCM-36 (51 %) a Ti-NS (49 %), o něco nižší konverze poskytly struktury TS-1/PiliTi (43 %), TS-1/PiliSi (43 %), TS-1/Lam (40 %) a TS-1/Mezo (36 %).

Tabulka 23: Vliv struktury katalyzátoru na výsledné konverze C5C6 po 5 a 24 hodinách

Experiment	Katalyzátor	Konverze C5C6 (5 h) [%]	Konverze C5C6 (24 h) [%]
EXP-27	TS-1	8	11
EXP-28	TS-1/Mezo	36	71
EXP-29	TS-1/PiliSi	43	85
EXP-30	TS-1/PiliTi	43	71
EXP-31	Ti-NS	49	77
EXP-32	TS-1/Lam	40	76
EXP-11	Ti-MCM-36	51	89
EXP-33	Ti-SBA-15	74	88

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (MWW), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden



Obrázek 24: Srovnání vlivu struktury katalyzátoru na přeměnu C5C6 pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátoru TS-1 (červeně), TS-1/Mezo (šedě), TS-1/Lam (modře), TS-1/PiliTi (růžově), TS-1/PiliSi (oranžově), Ti-NS (zeleně), Ti-MCM-36 (hnědě) a Ti-SBA-15 (černě); vlevo – detail průběhu reakce po dobu 5 h, vpravo – průběh reakce po 24 h; C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

Katalyzátor TS-1 (červeně) se dle očekávání projevil jako nevhodný pro reakce objemných molekul v porovnání se zbývajících katalyzátory. Konverze nejméně objemné molekuly 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6) byla po 24 hodinách 11 %, což je nejvyšší dosažená hodnota u všech tří testovaných molekul. U Ti-SBA-15 (černě) lze ve všech případech vysledovat obdobný průběh reakce, kdy na jejím počátku dochází k prudkému nárůstu konverze výchozí látky (prvních 5 hodin) a poté reakce probíhá jen pozvolna. U zbývajících struktur je průběh reakce v prvních 5 hodinách prakticky lineární a liší se v závislosti na zvoleném výchozím substrátu. Z hlediska konverzí všech testovaných molekul se ukazuje jako zajímavý především katalyzátor Ti-MCM-36.

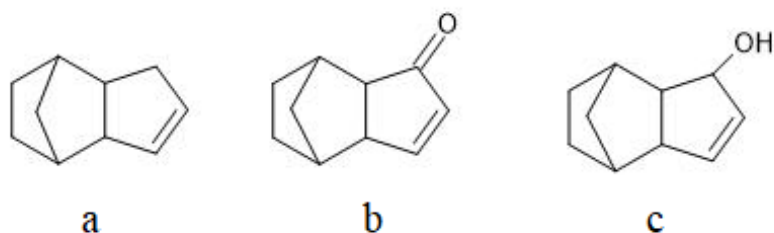
Jak se ukázalo, oproti klasické mikroporézní formě TS-1 nabízí katalyzátory nesoucí další typ pórovitosti možnost aplikačního rozšíření i na takto objemné molekuly.

4.7. Identifikace vzniklých produktů

Vzorky odebrané za účelem identifikace produktů byly změřeny na plynovém chromatografu Thermo Scientific, Trace 1310 s hmotnostním quadropolovým spektrometrem Thermo Scientific ISQ CT a kolonou TG-SQC. Produkty byly identifikovány s využitím NIST databáze a na základě změřených hmotnostních spekter.

V reakční směsi, kde byl výchozí substrát (obrázek 25a) tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5), byly identifikovány jako hlavní produkty keton (tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en-3-on,

v obrázku 25b) a alkohol (tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en-3-ol, v obrázku 25c). V tabulce 24 je přehled vzniklých produktů v reakcích s rozdílnými katalyzátory po 5 a 24 hodinách.



Obrázek 25: Látky identifikované v reakční směsi při přeměně NbC₅; (a) substrát, (b) keton, (c) alkohol

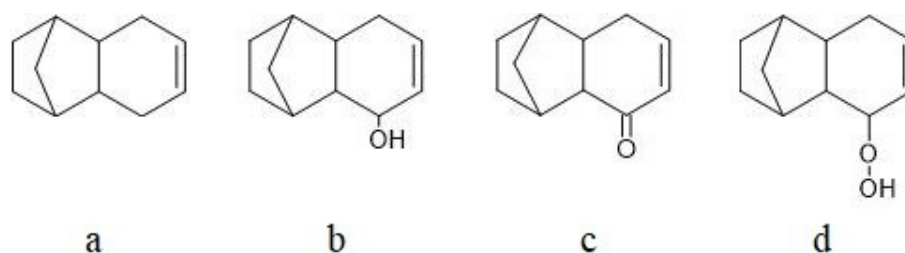
Z tabulky výsledků selektivit k jednotlivým produktům (tabulka 24, vzorec 2) lze shrnout, že reakce je selektivnější pro alkoholový derivát (vedle ketonového protějšku), a to se všemi testovanými katalyzátory. V případě katalyzátorů TS-1/Mezo, TS-1/PiliSi, TS-1/PiliTi, TS-1/Lam a Ti-MCM-36 lze sledovat, že selektivita k alkoholu byla po 5 hodinách poměrně srovnatelná a pohybovala se dle jednotlivých typů v rozmezí 75-84 %. S prodloužením reakční doby na 24 hodina byla patrná tendence zachovat tento trend, případně lehce snížit selektivitu ve prospěch ketonu (v jednotkách procent). Odlišné chování se projevilo v reakcích, kdy byly jako katalyzátory použity Ti-NS a Ti-SBA-15, kdy byla selektivita k alkoholu jako produktu po 5 hodinách reakce výrazně nižší, 55 a 59 % a s prodloužením reakční doby byla patrná tendence ke vzniku obou produktů (ketonu a alkoholu) přibližně v poměru 1 : 1.

Tabulka 24: Přehled produktů vzniklých reakcí NbC₅

Experiment	Katalyzátor	5 h		24 h	
		S _{keton}	S _{alkohol}	S _{keton}	S _{alkohol}
		[%]	[%]	[%]	[%]
EXP-13	TS-1	0	0	0	0
EXP-14	TS-1/Mezo	16	84	19	81
EXP-15	TS-1/PiliSi	22	78	28	72
EXP-16	TS-1/PiliTi	21	79	18	82
EXP-17	Ti-NS	45	55	47	53
EXP-18	TS-1/Lam	25	75	30	70
EXP-7	Ti-MCM-36	24	76	31	69
EXP-19	Ti-SBA-15	41	59	47	53

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, S_{keton} – selektivita ke ketonu, S_{alkohol} – selektivita k alkoholu, NbC5 – tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en

Při přeměně tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-enu byly v reakční směsi vedle substrátu (NbC6, obrázek 26a) přítomny: alkohol (tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en-6-ol, obrázek 26b), keton (tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en-6-on, obrázek 26c) a peroxid (tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en-6-hydroperoxid, obrázek 26d).



Obrázek 26: Látky identifikované v reakční směsi při přeměně NbC6; (a) substrát (b) alkohol, (c) keton, (d) peroxid

V tabulce 25 je přehled vzniklých produktů v reakcích s rozdílnými katalyzátory po 5 a 24 hodinách v oxidaci NbC6.

Tabulka 25: Přehled produktů vzniklých reakcí NbC6

Exp.	Katalyzátor	5 h			24 h		
		S_{keton} [%]	S_{alkohol} [%]	S_{peroxid} [%]	S_{keton} [%]	S_{alkohol} [%]	S_{peroxid} [%]
EXP-20	TS-1	0	0	100	0	0	100
EXP-21	TS-1/Mezo	12	53	35	16	41	43
EXP-22	TS-1/PiliSi	10	64	26	24	38	38
EXP-23	TS-1/PiliTi	5	76	19	5	76	19
EXP-24	Ti-NS	16	35	49	26	29	45
EXP-25	TS-1/Lam	26	47	28	29	47	24
EXP-9	Ti-MCM-36	27	65	8	33	44	23
EXP-26	Ti-SBA-15	28	38	34	35	35	30

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS –

nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (**MWW**), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, S_{keton} – selektivita ke ketonu, S_{alkohol} – selektivita k alkoholu, S_{peroxid} – selektivita k peroxidu, NbC6 – tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undek-4-en

Z tabulky selektivit (tabulka 25) je patrné, že se jednotlivé typy katalyzátorů značně odlišují. V případě katalyzátoru TS-1 vzniká pouze peroxid, ale je potřeba zdůraznit, že konverze NbC6 byla pouze 6 %. Dále se liší reakce s Ti-NS, kde je selektivita nejvyšší k peroxidu, který lze považovat za meziprodukt k tvorbě následného ketonu či alkoholu. Dále se odlišuje katalyzátor Ti-SBA-15, který vykazuje srovnatelnou selektivitu ke všem třem produktům. TS-1/Mezo a TS-1/PiliSi vykazovaly po 5 hodinách nejvyšší selektivitu k alkoholu, ale po 24 hodinách došlo v obou případech ke srovnání selektivity k produktům peroxidu a alkoholu. Až na TS-1/PiliSi (kde byla výsledná konverze NbC6 65 %), lze ve všech zmíněných případech reakcí sledovat nižší konverze NbC6 (49-54 %) než v případě ostatních katalyzátorů. V případě použití TS-1/Lam je selektivita k alkoholu 47 % a po 25 % ke zbylým produktům peroxidu a ketonu, s výslednou konverzí NbC6 76 %. V reakci s Ti-MCM-36 je po 5 hodinách viditelná vysoká selektivita k alkoholu (65 %) a ketonu (27 %), zatímco po 24 hodinách je selektivita k alkoholu nižší (44 %), ketonu (33 %) a vyšší je selektivita k peroxidu (23 %) s tím, že bylo dosaženo nejvyšší konverze NbC6 po 24 hodinách a to 82 %. V reakci s katalyzátorem TS-1/PiliTi lze vidět nejvyšší preferenci k alkoholu jako produktu (se selektivitou 76 %) s minimálním obsahem konkurenčního ketonu (se selektivitou 5 %).

Identifikace produktů vznikajících při přeměně 3a,4,7,7a-tetrahydroindenu (C5C6) je velmi komplikovaná, protože reakce je značně neselektivní a vzniká velké množství jak oxidačních produktů, tak jejich izomerních protějšků. Z těch nejvíce se vyskytujících byly zvoleny čtyři hlavní produkty, označené jako P1, P2, P3 a P4. V tabulce 26 jsou uvedeny přepočítané selektivity k těmto produktům, i když se jedná o pouhou demonstraci vztaženou na tyto látky.

Z tabulky selektivit (tabulka 26) k produktům P1-P4 je patrné, že odlišné chování ve srovnání se zbývajících katalyzátory vykazuje TS-1/PiliTi, kdy po 5 hodinách vzniká především produkt P4 (76 %) a ostatní produkty jsou v reakční směsi jen minimálně (produkt P3 je téměř úplně potlačen). Prodloužení reakční doby na 24 hodin se projevilo snížením selektivity k produktu P4 na 66 %, přesto se stále jedná o dominantní produkt. Odlišně se projevil rovněž katalyzátor Ti-SBA-15, který měl po celou dobu reakce velkou

selektivitu k produktu P3, selektivity k ostatním produktům byly srovnatelné. U klasické mikroporézní formy katalyzátoru TS-1 byl po 5 hodinách hlavním produktem P4, po 24 došlo ke změně hlavního produktu, kterým se místo P4 stal produkt P3. Jako nejméně selektivní se ukázaly katalyzátory TS-1/PiliSi, Ti-NS a Ti-MCM-36. Ty po 5 hodinách vykazovaly podobné selektivity k produktům P1-P4, po 24 hodinách došlo ke zvýšení selektivity k produktu P1. TS-1/Lam měl prvních 5 hodin reakce nejvyšší selektivitu k produktu P3, po 24 hodinách narostla selektivita k produktu P1, který se stal hlavním produktem. Při použití katalyzátoru TS-1/Mezo vznikal po 5 hodinách jako hlavní produkt P3, s prodloužením reakční doby na 24 hodin byly jako u jediného katalyzátoru selektivity ke všem čtyřem produktům srovnatelné.

Tabulka 26: Přehled produktů vzniklých reakcí C5C6

Exp.	Katalyzátor	5 h				24 h			
		SP1	SP2	SP3	SP4	SP1	SP2	SP3	SP4
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
EXP-27	TS-1	17	22	13	48	19	18	37	25
EXP-28	TS-1/Mezo	13	19	42	25	20	30	28	22
EXP-29	TS-1/PiliSi	28	27	30	16	45	22	19	13
EXP-30	TS-1/PiliTi	8	12	4	76	11	19	4	66
EXP-31	Ti-NS	28	30	25	17	37	37	14	12
EXP-32	TS-1/Lam	22	16	46	16	41	11	30	19
EXP-11	Ti-MCM-36	25	25	32	17	45	21	19	15
EXP-33	Ti-SBA-15	13	14	42	12	19	13	42	14

TS-1 – klasická struktura, TS-1/Mezo – mezoporézní struktura, TS-1/PiliSi – křemíkem pilířovaná struktura, TS-1/PiliTi – křemíkem a titanem pilířovaná struktura, Ti-NS – nanosponge, TS-1/Lam – lamelární struktura, Ti-MCM-36 – mezoporézní titanosilikát (MWW), Ti-SBA-15 – mezoporézní molekulové síto, SP1 – selektivita k produktu 1, SP2 – selektivita k produktu 2, SP3 – selektivita k produktu 3, SP4 – selektivita k produktu 4, C5C6 – 3a,4,7,7a-tetrahydroinden

5. ZÁVĚR

Práce navazuje na předešlou bakalářskou práci, ve které byl jako výchozí látka zvolen fenyl(methyl)sulfid, což je relativně malá molekula schopná proniknout do mikropórů titanosilikátového zeolitu TS-1 jako katalyzátoru. V této diplomové práci byly jako výchozí látky použity objemné molekuly bicyklické (3a,4,7,7a-tetrahydroinden) a tricyklické (tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en, tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en), pro něž je klasická forma TS-1 z prostorových důvodů nevhodná. Proto byly jako katalyzátory testovány vedle klasické formy TS-1 také její strukturní modifikace (lamelární forma, mezoporézní forma a pilířované struktury) a také katalyzátor typu „nanosponge“ obsahující ve své struktuře titan, vrstevnatý zeolit Ti-MCM-36 a mezoporézní molekulové síto Ti-SBA-15. Jedná se o materiály obsahující další typ porozity, tedy o více otevřené struktury, u nichž lze předpokládat snazší dostupnost katalytických center i pro objemné molekuly.

Cílem této práce bylo sledování vlivu rozdílných parametrů na průběh testovaných reakcí objemných molekul s peroxidem vodíku, v přítomnosti rozdílných katalyzátorů obsahujících ve své struktuře titan jako centrum katalytické aktivity. Pozornost byla zaměřena na vliv teploty reakční směsi, použitých rozpouštědel, a především na vliv samotné struktury použitých katalyzátorů.

Z testovaných rozpouštědel se jako nejvhodnější projevil acetonitril. Při jeho použití probíhala reakce rychleji a bylo dosaženo vyšších konverzí.

Vliv teploty byl testován v reakci s nejobjemnější a nejméně reaktivní molekulou tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6). Byly sledovány reakce při teplotách 50, 65 a 80 °C. V prvních 5 hodinách byla konverze NbC6 při všech teplotách podobná, zatímco po 24 hodinách se rozdíl v teplotě výrazně projevil na výsledné konverzi NbC6. Při teplotách 50 a 65 °C nedocházelo k dalšímu nárůstu konverze molekuly, kdežto v případě teploty 80 °C byla dosažena dvojnásobná konverze NbC6.

Množství oxidačního činidla (30% peroxidu vodíku), respektive jeho přídavek v nadbytku a nedostatku vůči testované molekule C5C6 (3a,4,7,7a-tetrahydroinden), nemělo významný vliv na rozdíly v možné konverzi C5C6 dosažené po 24 hodinách reakce. Při 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku k substrátu a přepočtu na 100% možnou konverzi se hodnoty lišily minimálně. Množství peroxidu vodíku se ale výrazně projevilo na počtu vznikajících produktů. V případě, kdy bylo přidáno 2,5 ekvivalentu peroxidu

vodíku vzhledem k substrátu, projeví se výrazněji rozdíly dané strukturou použitého katalyzátoru a došlo ke snížení počtu produktů oproti těm vzniklým při nedostatečném množství peroxidu vodíku v reakční směsi. Lze tedy předpokládat, že při nadbytku peroxidu vodíku v reakční směsi jsou upřednostněny produkty oxidace, zatímco v jeho nedostatku izomerní přeměny.

Reakce bez přítomnosti katalyzátoru neprobíhá, dosažené konverze jsou na úrovni chyby měření (2 %). Klíčovým parametrem, který má vliv na průběh reakce je, struktura použitého katalyzátoru. Katalyzátor TS-1 se projevil jako nevhodný pro reakce objemných molekul. Katalytická centra titanu ve struktuře TS-1 se nacházejí především v mikropórech (tj. do rozměru 2 nm), které jsou pro zvolené objemné molekuly z velké části nedostupné, a to z prostorových důvodů. I u nejméně objemné molekuly, kterou je 3a,4,7,7a-tetrahydroinden (C5C6), byla po 24 hodinách dosažena konverze 11 %, u objemnějších protějšků byla konverze molekul tricyklo[5.2.1.0^{2,6}]dek-4-en (NbC5) 1 % a tricyklo[6.2.1.0^{2,7}]undeka-4-en (NbC6) 6 %.

Až na strukturu amorfního mezoporézního molekulového síta Ti-SBA-15, které obsahuje katalyticky aktivní centra titanu výhradně na povrchu mezopórů, mají všechny ostatní katalyzátory krystalickou strukturu s aktivními centry titanu přednostně v mikropórech. Jejich dostupnost je dána přítomností mezopórů procházejících touto mikroporézní strukturou.

TS-1/Mezo ve své struktuře obsahuje vedle mikropórů také dodatečné mezopóry (kavity), ve kterých může dostupněji docházet k přeměně výchozí látky. Katalyzátor TS-1/Mezo poskytl po klasické formě TS-1 nejhorší výsledky (konverze NbC6 49 %, NbC5 59 % a C5C6 71 %) oproti ostatním strukturám, a navíc se projevil nejméně selektivně.

Křemíkem pilířovaná forma titanosilikátu-1, TS-1/PiliSi vykazovala vyšší konverze testovaných molekul, konverze NbC6 65 %, NbC5 66 % a C5C6 85 % se selektivitami k produktům podobným jako u katalyzátoru Ti-MCM-36 (oba jsou křemíkem pilířované struktury).

Katalyzátor TS-1/PiliTi (křemíkem a titanem pilířovaná forma) s konverzí NbC6 33 % po 5 hodinách reakce, NbC5 64 % a C5C6 71 % se projevil naprosto odlišně

od ostatních forem katalyzátorů, kdy ve všech případech projevil výraznou selektivitu k jednomu z produktů.

Struktura typu „nanosponge“, tzn. „houbovitá“ verze Ti-MFI s jednotnou velikostí mezopórů (konverze NbC6 54 %, NbC5 77 % a C5C6 77 %) se také projevila odlišně svým selektivním chováním. Jako jediná byla výrazně selektivní k peroxidu jako produktu u přeměny NbC6, u zbylých dvou molekul byla spíše neselektivní.

Vyšší hodnoty konverzí, NbC6 76 %, NbC5 80 % a C5C6 76 %, byly dosaženy s lamelární strukturou (TS-1/Lam), u níž si lze představit jednotlivé vrstvy v uspořádání „house of cards“, kde jednotlivé dutiny představují mezopóry různých velikostí. S ohledem na selektivitu k produktům při přeměny NbC6 se projevil jako jediný s poměry k produktům alkohol : keton : peroxid (47 : 26 : 28 %) a to jak po 5 h tak i po 24 h reakce. V případě přeměny C5C6 se projevil podobně jako Ti-SBA-15.

I přes nejnižší obsah titanu ve struktuře vykazoval katalyzátor Ti-MCM-36 vysokou katalytickou aktivitu s ohledem na vysoké konverze objemných molekul. Konverze NbC6 byla po 24 h 82 %, NbC5 89 % a C5C6 89 %, tedy nejvyšší dosažené hodnoty. Ti-MCM-36 patří do skupiny materiálů typu **MWW** a jednotlivé vrstvy jsou odděleny pilíři z SiO₂, čímž vznikají mezopóry. Jak bylo zmíněno výše, s ohledem na selektivitu k produktům má nejvíce srovnatelné chování s druhým typem pilířované formy zeolitu, TS-1/PilSi.

S katalyzátorem Ti-SBA-15, kdy jde o jedinou typově odlišnou strukturu, mezoporézní molekulové síto s titanem zavedeným do struktury post-syntézní modifikací, byly dosaženy vysoké konverze v případě nejméně objemné molekuly (C5C6, po 24 h 88 %). Selektivitou se katalyzátor podobal TS-1/Lam, kdy po celou dobu reakce upřednostňoval tvorbu jiného produktu než ostatní katalyzátory. U zbývajících objemnějších substrátů byly konverze nižší, 69 % pro NbC5 a 46 % pro NbC6. V případě přeměny NbC5 i NbC6 se selektivně odlišoval od ostatních struktur, kdy jako jediný vykazoval srovnatelnou selektivitu k oběma produktům po celou dobu reakce (u přeměny NbC5, podobně ještě i Ti-NS) a ke všem třem produktům reakce (u NbC6 přeměny).

I velikost výchozího substrátu má značný vliv na průběh reakce. To se projevilo rozdílnými konverzemi substrátů při použití téhož katalyzátoru. Nejméně objemná molekula C5C6 dosáhla nejvyšších konverzí, prostorově nejnáročnější NbC6 měla

konverze nejnižší. Jak se ukázalo, oproti klasické mikroporézní formě TS-1 nabízí katalyzátory nesoucí další typ pórovitosti možnost aplikačního rozšíření i na takto objemné molekuly.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*. 1. vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [2] MARTAUSOVÁ, Iveta et al. Catalytic activity of advanced titanosilicate zeolites in hydrogen peroxide S-oxidation of methyl(phenyl)sulfide. *Catalysis today*. 2019, vol. 324, p. 144-153. ISSN 0920-2861.
- [3] TIWARI, Ashutosh and Salam TITINCHI (eds.). *Advanced catalytic materials*. WILEY, 2015. ISBN 978-1-118-99828-1.
- [4] JACKSON S.D., J. S. J. HARGREAVES and D. LENNON (eds.). *Catalysis in application*. The Royal society of chemistry, 2003. ISBN 0-5404-60-9.
- [5] CHORKENDORFF, I. a J. W. NIEMANTSVERDIET. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. 2nd ed. Weinheim: Wiley, 2007. ISBN 978-3527316724
- [6] JENKINSON, Denis S. The impact of humans on the nitrogen cycle, with focus on temperate arable agriculture. *Plant and Soil*. 2001, vol. 228, p. 3-15. ISSN 1573-5036.
- [7] CLUGSTON, Michael a Rosalind FLEMMING. *Advanced chemistry*. Oxford University Press, 2000. ISBN 0-19-914633-0.
- [8] VOGT, Eelco T.C et al. Zeolites and zeotypes for oil and gas conversion. *Advances in catalysis*. 2015, vol. 58, p. 143-314. ISSN 0360-0564.
- [9] LINDSTROM, Bard and Lars J. PETTERSSON. A brief history of catalysis. *CATTECH*. 2003, vol. 7, issue 4, p. 130-138. ISSN 1572-8811.
- [10] BORESKOV, Georgii Konstantinovich. *Heterogeneous catalysis*. Nova Science Publishers, Inc., 2003. ISBN 1-59033-864-2.
- [11] CORDUS, Valerius a Pierre Coudenberg. *Le Guidon des Apotiquaires: C'est a dire, la vraie forme et manière de composer les médicamens*. Cloquemin, 1575.

- [12] WISNIAK, Jaime. The history of catalysis. From the beginning to the Nobel Prizes. *Educación Química*. 2010, vol. 21, issue 1, p. 60-69. ISSN 0187-893-X.
- [13] PARMENTIER, Antoin Augustine. *Expériences et réflexions relatives à l'analyse du blé et des farines*. Paris, 1781.
- [14] ZECCHINA, Adriano and Salvatore CALIFANO. *The development of catalysis: A history of key processes and personas in catalytic science and technology*. WILEY, 2017. ISBN 978119181309.
- [15] KIRCHHOFF, S. K. *Bull. Neuesten. Wiss. Naturwiss.* 1811, vol. 10, p. 88-92.
- [16] DAVY, Humphry. Some new experiments and observations on the combustion of gaseous mixtures, with an account of a method of preserving a continued light in mixtures of inflammable gases and air without flame. *Phil.trans.* 1817, vol. 107, p. 77-85. ISSN 1471-2962
- [17] HENRY, William. On the action of finally divided platinum on gaseous mixtures and its application to their analysis. *Phil.trans.* 1824, vol. 114, p. 266-289. ISSN 1471-2962
- [18] MOULIJN, J. A., P. W. N. M. van LEEUWEN and R. A. van SANTEN. *Catalysis: An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*. ELSEVIER, 1993. ISBN 0-444-89229-X.
- [19] HOUDRY, Eugene et al. The Houdry process. *Oil and gas journal, engineering and operating section*. 1938, vol. 37, p. 40-45. ISSN 030-1388
- [20] Discussion of the Faraday society. *Heterogeneous catalysis*. Aberdeen: Aberdeen University press. 1950, No. 8, p. 366.
- [21] ScienceDirect. *Journal of Catalysis* [online]. [vid. 2020-01-21]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/journal/journal-of-catalysis/issues?page=3>
- [22] WILKINSON, Geoffrey. *Platinum metals review*. 1968, vol. 12, p. 50-53.

- [23] TOURTLLOTTE, John. F. *Catalytic exhaust gas treatment apparatus*. Inventor: John. F. Tourtellotte. IPC: F01N3/32. United States. Patent, US 3656915A.
- [24] LI, Dapeng and Jiuhui QU. The progress of catalytic technologies in water purification: a review. *Journal of environmental science*. 2009, vol. 21, issue 6, p. 713-719. ISSN 1001-0742.
- [25] LEEUWEN, P. W. N. M. *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. ISBN 1-4020-3176-9.
- [26] CHORKENDORFF I. and NIEMANTSVERDRIET. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. WILEY, 2003. ISBN 3-527-30574-2.
- [27] B. W. COMMUNITY. *Chemical kinetics and catalysis*. PediaPress
- [28] PAAL, Z. and G. A. SOMORJAI. *Handbook of heterogeneous catalysis*. WILEY, 1997. ISBN 9783527610044.
- [29] MICHAUD, Dominique. *Recombinant protease inhibitors in plants*. CRC press, 2000. ISBN 978-1-58706-007-6
- [30] DAVIS, Mark E. a Robert J.DAVIS. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. 1st edition. New York: McGraw-Hill Higher Education, 2003. ISBN 0-07- 245007-X.
- [31] BOMMARIUS, A. S. and B. R. RIEBEL. *Biocatalysis: Fundamentals and applications*. WILEY, 2004. ISBN 3-527-30344-8.
- [32] Springer. *Catalysis in industry* [online]. [vid. 2020-02-01]. Dostupné z: <https://www.springer.com/journal/12604/>
- [33] AMETA, Rakshit and Suresh C. AMETA (eds.). *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. Academic press, 2018. ISBN 978-0-12-810499-6.

- [34] CENTI, Gabriele et al. Environmental catalysis: trends and outlook. *Catalysis today*. 2002, vol. 75, issue 1-4, p. 3-15. ISSN 0920-5861.
- [35] DUMASIC, J. A. *Handbook of heterogeneous catalysis*. WILEY, 1997. ISBN 9783527610044.
- [36] JONES, C. W. *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. The Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 0-85404-536-8.
- [37] ČEJKA, Jiří a Jiří VOHLÍDAL. *Chemické principy průmyslových výrob*. [online]. [vid. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/~vohlidal/Prum-Chem-%20principy-1.pdf>
- [38] DEUTSCHMANN, O. et al. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. WILEY, 2009. ISBN 9783527306732.
- [39] ROSS, J. R. *Heterogeneous catalysis: fundamentals and applications*. ELSEVIER, 2012. ISBN 978-0-444-53363-0
- [40] ČEJKA, Jiří, Avelino CORMA and Stacey ZONES (editors). *Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications*. WILEY, 2010. ISBN 978-527-32514-6.
- [41] DAVIS, Mark E., Robert J. DAVIS. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. McGraw-Hill Higher Education, 2003. ISBN 007245007X.
- [42] KRÁLIK, Milan. Adsorption, chemisorption and catalysis. *Chemical papers*. 2014, vol. 68, issue 12, p. 1625-1638. ISSN 1336-9075.
- [43] MASEL, Richard I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. WILEY, 1996. ISBN 0471303925, 9780471303923
- [44] TANG, Dianyong and Jin ZHANG. Theoretical investigation on CO oxidation catalyzed by a copper nanocluster. *RSC Advances*. 2013, vol. 3, p. 15225-15236. ISSN 2046-2069.

- [45] BARBATO, Maurizio and Claudio BRUNO. *Molecular physics and hypersonic flows. Heterogeneous catalysis: Theory, models and applications*. Springer, 1996. ISBN 978-94-009-0267-1.
- [46] HAGEN, Jens. *Industrial catalysis: a practical approach*. WILEY, 2015. ISBN 9783527684625. Doi: 10.1002/9783527684625
- [47] AFANDIZADEH, S. and E. A. FOUMENY. Design of packed bed reactors guides to catalyst shape, size and loading selection. *Applied thermal engineering*. 2001, vol. 21, p. 669-682. ISSN 1359-4311
- [48] ERTL, Gerhard, Helmut KNOZINGER a Jens WEITKAP (ed.). *Preparation of solid catalysts*. WILEY, 2008. ISBN 9783527298266.
- [49] BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied catalysis A: General*. 2001, vol. 212, p. 17-60. ISSN 0926-860X.
- [50] MOULIJN, J. A., E. A. van DIEPEN and F. KAPTEIJN. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? *Applied catalysis A: General*. 2001, vol. 212, p. 3-16. ISSN 0926-860X.
- [51] FORZATTI, Pio and Luca LIETTI. Catalysts deactivation. *Catalysis today*. 1999, vol. 52, p. 165-181. ISSN 0920-5861.
- [52] ČEJKA, Jiří a Naděžda ŽILKOVÁ. Syntéza a struktura zeolitů. *Chem. listy*. 2000, vol. 94, p. 278-287. ISSN 1213-7103
- [53] FIGUEIREDO, José Luis, Mariette M. PEREIRA and Joaquim FARIA (eds.). *Catalysis from theory to application: An integrated course*. Coimbra University Press, 2008. ISBN 978-989-8074-35-5.
- [54] REEDIJK, Jan and Kenneth R. POEPPPELMEIER (eds.) *Comprehensive inorganic chemistry II: from elements to applications*. ELSEVIER, 2013. ISBN 9780080080977744.

- [55] BISH, David L. and Douglas W. MING (eds.). *Natural zeolites: occurrence, properties, applications*. De Gruyter, 2001. ISBN 978-0939950577.
- [56] SHERMAN, John D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1999, vol. 96, p. 3471-3478. ISSN 1091-6490.
- [57] E-rocks. *Moving mountains for you* [online]. [vid. 2019-11-26]. Dostupné z: <https://e-rocks.com>
- [58] IZA: *Commission on natural zeolites* [online]. Vid [2019-11-26]. Dostupné z: <http://www.iza-online.org/>
- [59] ČAPEK, Libor et al. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín*. 2011, vol. 4, p. 8-11. ISSN 1210-7409.
- [60] SELS, Bert and Leonid KUSTOV (eds.). *Zeolites and zeolite-like materials*. ELSEVIER, 2016. ISBN 978-444-63506-8
- [61] GOUGAZEH, Mousa and J.-Ch. BUHL. Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin. *Journal of the association of Arab universities for basic and applied sciences*. 2014, vol. 15, p. 35-42. ISSN 1815-3852
- [62] WU, Peng, et al. *MWW-type titanosilicate: Synthesis, structural modification and catalytic applications to green oxidation*. Springer, 2013. ISBN 978-3-64239114-9.
- [63] CHEN, N. Y., W. E GARWOOD and F. G. DWYER. *Shape selective catalysis in industrial applications*. CRC Press, 1996. ISBN 9780824797379
- [64] SCHWIEGER, Wilhelm et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical society reviews*. 2016, vol. 45, p. 3353-3376. ISSN 0306-0012.
- [65] KULPRATHIPANJA, Santi. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. WILEY, 2010. ISBN 978-3-527-32505-4.

- [66] VINACHES, Paloma, Katia BERNANDO GUSMAO and Sibeles B. C. PERGHER. An introduction to zeolite synthesis using imidazolium-based cations as organic structure-directing agents. *Molecules*. 2017, vol. 22, p. 1-19. ISSN 1420-3049.
- [67] DUSSELIER, Michiel and Mark E. Davis. Small-pore zeolites: synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 2018, vol. 118, p. 5265-5329. ISSN 0009-2665.
- [68] PŘECH, Jan. Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts – a review. *Catalysis reviews*. 2017. ISSN 1520-5703.
- [69] PŘECH, Jan et al. From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chem. Soc. rev.* 2018, vol. 47, p. 8263-8306. ISSN 1460-4744.
- [70] RYOO, Ryong et al. Mesoporous MFI zeolite nanosponge as a high performance catalyst in the Pechman condensation reaction. *American chemical society catalysis*. 2015, vol. 5, p. 2596-2604. ISSN 2155-5435
- [71] JO, Changbum et al. MFI zeolite nanosponges possessing uniform mesopores generated by bulk crystal seeding in the hierarchical surfactant-direct synthesis. *Chemical communications*. 2014, vol. 50, p. 4175-4177. ISSN 1359-7345.
- [72] LINARES, Noemi et al. In situ time-resolved observation of the development of in crystalline mesoporosity in USY zeolite. *Chemistry of materials*. 2016, vol. 28, p. 8971-8979. ISSN 0897-4756.
- [73] MULLER, Júlia M. et al. Solid-state dealumination of zeolites for use as catalysts in alcohol dehydration. *Microporous and mesoporous materials*. 2015, vol. 204, p. 50-57. ISSN 1387-1811.
- [74] GUO, Ya-Ping et al. Fabrication and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolites by using organosilanes as additives. *Chemical engineering journal*. 2011, vol. 166, p. 391-400. ISSN 1385-8947.

- [75] WAN, Zhijian et al. Direct synthesis of hierarchical ZSM-5 zeolite and its performance in catalyzing methanol to gasoline conversion. *Industrial & engineering chemistry research*. 2014, vol. 53, p. 19471-19478. ISSN 1520-5045.
- [76] LV, Peng et al. Catalytic conversion of coal pyrolysis vapours to light aromatics over hierarchical Y-type zeolites. *Journal of the energy institute*. ISSN 1743-9671.
- [77] ISHIHARA, Atsushi. Preparation and reactivity of hierarchical catalysts in catalytic cracking. *Fuel processing technology*. 2019, vol. 194. p. 106-116. ISSN 0378-3820.
- [78] FELICZAK-GUZIŁ, Agnieszka. Hierarchical zeolites: synthesis and catalytic properties. *Microporous and mesoporous materials*. 2018, vol. 259, p. 33-45. ISSN 1387-1811
- [79] BAI, Risheng et al. Creating hierarchical pores in zeolite catalysts. *Trends in chemistry*. 2019, vol. 1, issue 6, p. 601-611. ISSN 2589-5974.
- [80] SCHWIEGER, Wilhelm et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical society reviews*. 2016, vol. 45, p. 3353-3376. ISSN 0306-0012
- [81] SCHWIEGER, Wilhelm et al. *Zeolites in catalysis: Properties and applications*. The Royal society of chemistry's, 2017. ISBN 978-1-78262-74-5.
- [82] SCHWANKE, Anderson and Sibeles PERGHER. Lamellar MWW-type zeolites: toward elegant nanoporous materials. *Applied science*. 2018, vol. 8, p. 1636. ISSN. 2076-3417
- [83] ROTH, Wieslaw J. et al. Layer like porous materials with hierarchical structure. *Chemical society reviews*. 2016, vol. 45, p. 3400-3438. ISSN 0306-0012.
- [84] ČEJKA, J., J. PERÉZ- PARIENTE and W. J. ROTH (eds). *Zeolites: from model materials to industrial catalysts*. Transworld Research Network, 2008. ISBN 978-81-7895-330-4

- [85] RHODES, Christopher J. Properties and applications of zeolites. *Science progress*. 2010, vol. 93, p. 223-284. ISSN 365-504.
- [86] MERCURIO, Mariano, Binoy SARKAR and Alessio LANGELLA (eds). *Modified clay and zeolite nanocomposite materials*. ELSEVIER, 2019. ISBN 978-0-12-814617-0
- [87] RASHED, M. N. and P. N. PALANISAMY (eds.). *Zeolites and their applications*. BoD – Books on Demand, 2018. ISBN 978-1-78923-343-8.
- [88] MONTINARO, Mery a kol. Dietary zeolite supplementation reduces oxidative damage and plaque generation in the brain of an Alzheimer's disease mouse model. *Life sciences*. 2013, vol. 92, p. 903-910. ISSN 0024-3205.
- [89] XU, Hao and Peng WU. Recent progresses in titanosilicates. *Chinese journal of chemistry*. 2017, vol. 35, p. 836-844. ISSN 1674-0068.
- [90] MOLINER, Manuel and Avelino CORMA. Advances in the synthesis of titanosilicates: From the medium pore TS-1 zeolite to highly accessible ordered materials. *Microporous and mesoporous materials*. 2014, vol. 189, p. 31-40. ISSN 1387-1811.
- [91] PŘECH, Jan a Jiří ČEJKA. UTL titanosilicate: an extra-large pore epoxidation catalyst with tuneable textural properties. *Catalysis today*. 2016, vol. 277, p. 2-8. ISSN 0920-2861
- [92] WU, Peng, Takayuki KOMATSU and Tatsuaki YASHIMA. Hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide over titanosilicates with MOR and MFI structures: effect of Ti peroxo species on the diffusion and hydroxylation activity. *Journal of physical chemistry B*. 1998, vol. 102, p. 9297-9303. ISSN 1520-5207.
- [93] LIN, Junzhong et al. Syntesis, characterization of hierarchical TS-1 and its catalytic performance for cyclohexanone ammoxidation. *Catalysis communications*. 2014, vol. 45, p. 104-108. ISSN 1566-7367

- [94] TARAMASO, Marco, Giovanni PEREGO and Bruno Notari. *Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides*. Inventor: Taramaso et al. IPC C01B37/005. United states. Patent US4410501A.
- [95] CLERICI, G. Mario and Oxana A. KHOLDEEVA (eds.). *Liquid phase oxidation via heterogeneous catalysis: Organic synthesis and industrial applications*. WILEY, 2013. ISBN 978-0-470-91552-3.
- [96] PŘECH, Jan. *Synthesis and post-synthesis modification of novel 2-dimensional zeolites*. Praha, 2016. Disertační práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/130419/?lang=cs>
- [97] LIU, Xuewu et al. Effect of solvent on the propylene epoxidation over TS-1 catalyst. *Catalysis today*. 2004, vol. 93-95, p. 505-509. ISSN 0920-2861.
- [98] TUEL, Alain et al. Hydroxylation of phenol over TS-1: surface and solvent effects. *Journal of molecular catalysis*. 1991, vol. 68, p. 45-52. ISSN 0304-5102.
- [99] WANG, Jianying et al. Oxidation of cyclohexane catalysed by TS-1 in ionic liquid with tert-butyl-hydroperoxide. *Chinese journal of chemical engineering*. 2008, vol. 16, p. 373-375. ISSN 1004-9541.
- [100] MILINI, Roberto et al. Framework composition of titanium silicate-1. *Journal of catalysis*. 1992, vol. 137, p. 497-503. ISSN 0021-9517.
- [101] RATNASAMY, Paul, D. SRINIVAS a Helmut KNOZINGER. Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves. *Advanced synthesis and catalysis*. 2004, vol. 48, s. 1-169. ISSN 1615-4169.
- [102] KIM, Se-Young, Han-Ju BAN and Wha-Seung AHN. Ti-MCM-36: a new mesoporous epoxidation catalyst. *Catalysis letters*. 2007, vol. 113, p. 160-164. ISSN 1572-878X.
- [103] CHOI, Minkee et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*. 2009, vol. 461, p. 246-249. ISSN 1476-4687

- [104] JUNG, Jinhwan. et al. Zeolitenanosheet of a single-pore thickness generated by a zeolite-structure-directing surfactant. *Journal of materials chemistry*. 2012, vol. 22, p. 4637-4640. ISSN 1364-5501.
- [105] LUAN, Zhaohua et al. Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15. *Chemistry of materials*. 1999, vol. 11, p. 1680-3686. ISSN 0897-4756.
- [106] NEWALKAR, Bharat L., Johnson OLANREWAJU and Sridhar KOMARNENI. Direct synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions. *Chemistry of materials*. 2001, vol. 13, p. 552-557. ISSN 0897-4756.
- [107] YANG, Lili et al. Synthesis of titanium containing SBA-15 and its applications for photocatalytic degradation of phenol. *International journal of chemical engineering*. 2014, vol. 2014. ISSN 16878078.
- [108] ROBSON, Harry (ed.). *Verified synthesis of zeolitic materials*. ELSEVIER, 2001. ISBN9780444507037.
- [109] NA, Kyungsu et al. MFI titanosilicate nanosheets with single-unit-cell thickness as an oxidation catalyst using peroxides. *ACS Catalysis*. 2011, vol. 1, p. 901-907. ISSN 2155-5435.
- [110] PŘECH, Jan et al. Epoxidation of bulky organic molecules over pillared titanosilicates. *Catalysis today*. 2015, vol. 243, p. 134-140. ISSN 0920-2861
- [111] WU, Peng et al. A novel titanosilicate with MWW structure. I. hydrothermal synthesis, elimination of extra framework titanium, and characterizations. *The journal of physical chemistry B*. 2001, vol. 105, p. 297-2905. ISSN 1520-5207
- [112] WU, Peng and Takashi TATSUMI. Postsynthesis, characterization, and catalytic properties in alkene epoxidation of hydrothermally stable mesoporous Ti-SBA-15. *Chemistry of materials*. 2002, vol. 14, p. 1657-1664. ISSN 1520-5002.

- [113] KLIKA, Zdeněk, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ. *Strukturní a texturní analýza*. Ostrava: Vysoká škola báňská – TUO, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2013. ISBN 978-80-248-3341-5.
- [114] ZHAO, Dongyuan et al. (eds.). *Recent progress in mesostructured materials*. ELSEVIER, 2006. ISBN 978-0-444-52178-1.

SEZNAM PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ A JEJICH PODMÍNKY

- EXP-1:** (NbC5, TS-1, ACN, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-2:** (NbC5, TS-1, IPA/MeOH, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-3:** (NbC5, TS-1/Mezo, ACN, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-4:** (NbC5, TS-1/Mezo, IPA/MeOH, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-5:** (NbC5, Ti-NS, ACN, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-6:** (NbC5, Ti-NS, IPA/MeOH, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)
- EXP-7:** (NbC5, Ti-MCM-36, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-8:** (NbC5, blank, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-9:** (NbC6, Ti-MCM-36, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-10:** (NbC6, blank, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-11:** (C5C6, Ti-MCM-36, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-12:** (C5C6, blank, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-13:** (NbC5, TS-1, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-14:** (NbC5, TS-1/Mezo, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-15:** (NbC5, TS-1/PiliSi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-16:** (NbC5, TS-1/PiliTi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-17:** (NbC5, Ti-NS, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-18:** (NbC5, TS-1/Lam, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-19:** (NbC5, Ti-SBA-15, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-20:** (NbC6, TS-1, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-21:** (NbC6, TS-1/Mezo, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-22:** (NbC6, TS-1/PiliSi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-23:** (NbC6, TS-1/PiliTi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-24:** (NbC6, Ti-NS, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-25:** (NbC6, TS-1/Lam, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-26:** (NbC6, Ti-SBA-15, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-27:** (C5C6, TS-1, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-28:** (C5C6, TS-1/Mezo, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-29:** (C5C6, TS-1/PiliSi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-30:** (C5C6, TS-1/PiliTi, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-31:** (C5C6, Ti-NS, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-32:** (C5C6, TS-1/Lam, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-33:** (C5C6, Ti-SBA-15, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 0,4)
- EXP-34:** (NbC6, Ti-MCM-36, ACN, 50 °C, S/H₂O₂ = 2)

EXP-35: (NbC6, Ti-MCM-36, ACN, 65 °C, S/H₂O₂ = 2)

EXP-36: (NbC6, Ti-MCM-36, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 2)

EXP-37: (C5C6, Ti-MCM-36, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 2)

EXP-38: (C5C6, Ti-SBA-15, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 2)

EXP-39: (C5C6, TS-1/Lam, ACN, 80 °C, S/H₂O₂ = 2)